

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-064353

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

C09K 9/02

(21)Application number : 2002-165674

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 06.06.2002

(72)Inventor : TANAKA YUKI  
KIJIMA NAOTO  
NAKAMURA SHINICHIRO  
IRIE MASAHIRO  
IRIE SETSUKO

(30)Priority

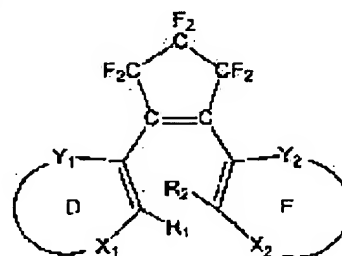
Priority number : 2001181418 Priority date : 15.06.2001 Priority country : JP

## (54) PHOTOCROMIC MATERIAL AND COLOR DOSIMETER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photochromic material for a dosimeter using a photochromic compound usable without being influenced with the environment, having good preservation stability and capable of detecting even a low dose.

SOLUTION: This photochromic material is obtained by including at least a luminous element emitting light by exposure to radiations and a diarylethene compound represented by the following general formula (I). The photochromic material is composed so as to make an emission spectrum of the luminous element overlap with an absorption spectrum of a ring opening substance or a cyclized substance of the diarylethene compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

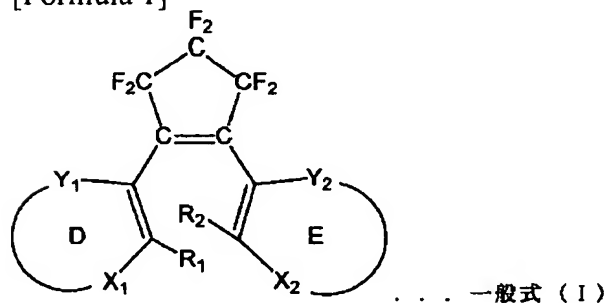
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

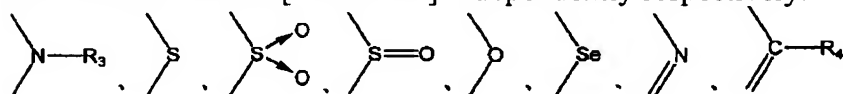
[Claim(s)]

[Claim 1] The photochromic ingredient characterized by the absorption spectrum of the ring breakage object of the emission spectrum of this illuminant and this diaryl ethene compound or a ring closure object overlapping while containing at least the illuminant which emits light by the exposure of a radiation, and the diaryl ethene compound expressed with the following general formula (I).

[Formula 1]



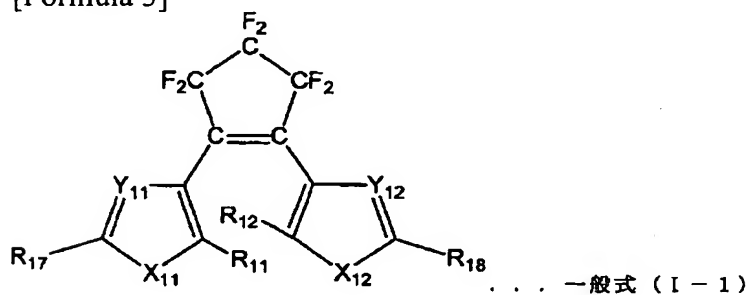
(In the above-mentioned general formula (I), a radical R1 and a radical R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.) A radical X1, a radical X2, a radical Y1, and a radical Y2 are [Formula 2] independently respectively.



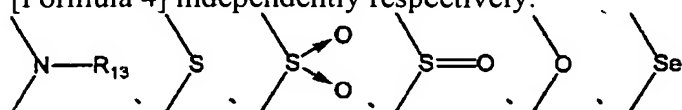
It expresses whether it is \*\*\*\*\*. A radical R3 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. A radical R4 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. Ring D expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X1, a radical Y1, and these and which may be permuted, or six membered-rings, and Ring E expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X2, a radical Y2, and these and which may be permuted, or six membered-rings. To Ring D and Ring E, the aromatic series ring of five membered-rings which may be permuted, or six membered-rings may condense further.

[Claim 2] The photochromic ingredient according to claim 1 with which this diaryl ethene compound is characterized by what is expressed with the following general formula (I-1).

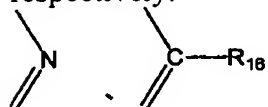
[Formula 3]



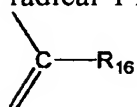
(In the above-mentioned general formula (I-1), a radical R11 and a radical R12 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.) Radical X11 and a radical X12 are [Formula 4] independently respectively.



Expressing whether it is \*\*\*\*\*, a radical Y11 and a radical Y12 are [Formula 5] independently respectively.



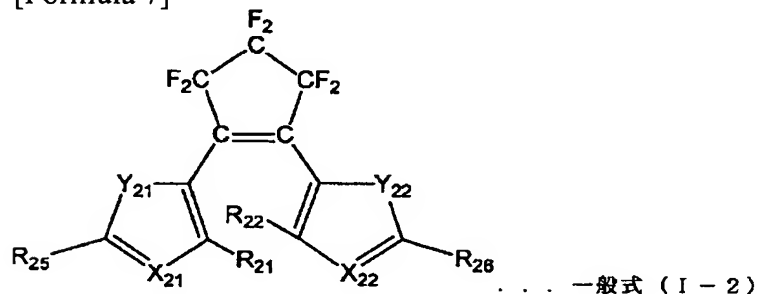
It expresses whether it is \*\*\*\*\*. A radical R17 and a radical R18 express respectively a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, the hetero aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted independently. A radical Y11 and/or a radical Y12 are [Formula 6].



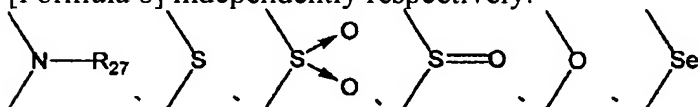
It comes out, and in a certain case, a radical R17 and/or a radical R18 may combine with a radical R16, and may form the aromatic series ring of five membered-rings or six membered-rings. A radical R13 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. A radical R16 expresses respectively a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted independently.

[Claim 3] The photochromic ingredient according to claim 1 with which this diaryl ethene compound is characterized by what is expressed with the following general formula (I-2).

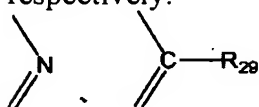
[Formula 7]



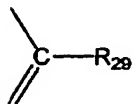
(In the above-mentioned general formula (I-2), a radical R21 and a radical R22 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.) A radical Y21 and a radical Y22 are [Formula 8] independently respectively.



Expressing whether it is \*\*\*\*\*, a radical X21 and a radical X22 are [Formula 9] independently respectively.



It expresses whether it is \*\*\*\*\*. A radical R25 and a radical R26 express respectively a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, the hetero aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted independently. A radical X21 and/or a radical X22 are [Formula 10].



It comes out, and in a certain case, a radical R25 and/or a radical R26 may combine with a radical R29, and may form the aromatic series ring of five membered-rings or six membered-rings. A radical R27 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. A radical R29 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted.

[Claim 4] A photochromic ingredient given in any 1 term of claims 1-3 characterized by this diaryl ethene compound being heat irreversibility.

[Claim 5] A photochromic ingredient given in any 1 term of claims 1-4 characterized by the quantum yield of the ring opening reaction of this diaryl ethene compound being ten to three or less.

[Claim 6] A photochromic ingredient given in any 1 term of claims 1-5 characterized by this emitter being an ultraviolet-rays luminescence fluorescent substance.

[Claim 7] A photochromic ingredient given in any 1 term of claims 1-6 characterized by being a constituent containing this illuminant and this diaryl ethene compound.

[Claim 8] The photochromic ingredient according to claim 7 characterized by containing an ultraviolet ray absorbent further in this constituent.

[Claim 9] A photochromic ingredient given in any 1 term of claims 1-6 characterized by being the layered product which has a layer containing the layer and this diaryl ethene compound containing this illuminant.

[Claim 10] The color dosimeter characterized by being constituted by any 1 term of claims 1-9 including the photochromic ingredient of a publication.

[Claim 11] The color dosimeter according to claim 10 characterized by being a seal-like.

[Claim 12] The color dosimeter according to claim 10 characterized by being a tag-like.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the color dosimeter using the photochromic ingredient used suitable for radiation dosimetry, and this which can measure a dose simple.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although radiation irradiation processing of an X-ray, a gamma ray, etc. is conventionally performed for the purpose of sterilization of a medical supply, it is carried out also to the blood for transfusion in recent years for pathopoiesis prevention of graft versus host disease (GVHD) by transfusion.

[0003] In order to investigate whether the radiation of an initial complement was irradiated by the irradiated object generally, the approach of making the indicator containing the matter irreversibly discolored with a radiation intermingled between irradiated objects, taking out after radiation irradiation, and checking by the discoloration is taken.

[0004] For example, the thing using oxidation reduction coloring matter and polyvinyl chlorides, such as leuco coloring matter, as an indicator of the radappertization of a medical supply is put in practical use. This indicator is discolored when a dose is 5000Gy or more. However, since the amount of radiation irradiation to the blood for transfusion is usually about 15-50Gy, it cannot detect existence of an exposure.

[0005] The radiation discoloration constituent which doped metals, such as calcium, to alkali halide, such as potassium chloride, is indicated by JP,2-201440,A as an indicator discolored by 15-50Gy radiation irradiation. However, generally, the weak thing was known by moisture and the halogenide of alkali metal was disadvantageous for use in a medical site with contacting [ much ] moisture. Moreover, there was a fault that a discoloration part tends to fade by ambient light, such as indoor light.

[0006] Moreover, the dosimeter which becomes JP,2000-65932,A from the organic compound in which electronic receptiveness is shown with a radiation, and the electron-donative organic compound of coloration nature is indicated. However, it is known that the electron-donative organic substance currently indicated generally tends to receive effect in the impurity in moisture or air, and the dosimeter using this had the fault that preservation stability was low. Moreover, such an indicator cannot be decolorized and there is much what cannot carry out a reuse.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From such a background, while radiation sensitivity is shown, it is proposed that handling uses an easy photochromic compound for a dosimeter.

[0008] For example, the radiation induction display sheet which consists of a layered product which has the photochromic quantity molecular layer which induces the layer which contains in JP,2-216493,A the scintillator which emits fluorescence, and the fluorescence which this scintillator emits, and is discolored is indicated. However, maleic-acid anhydride system photochromic compounds, such as 2 indicated by this reference, 4, and 5 trimethyl thienyl maleic-acid anhydride, did not have the enough sensibility to a radiation, and in order that a maleic-acid anhydride part might hydrolyze with moisture, they had the fault that preservation stability was bad.

[0009] Moreover, the dosimeter using the photochromic compound of heat irreversibility is indicated by JP,11-258348,A. According to this technique, it could measure correctly also with a low dose comparatively by using stability and a reversible photochromic compound thermally, but thickness needed to be increased considerably to measure the low dose of about 15-50Gy which is a general exposure to the blood for transfusion.

[0010] This inventions are the dosimeter which used the photochromic compound, and its ingredient, can be

used without being influenced by the environment and also aim preservation stability at often offering a dosimeter detectable also with a low dose, and its ingredient.

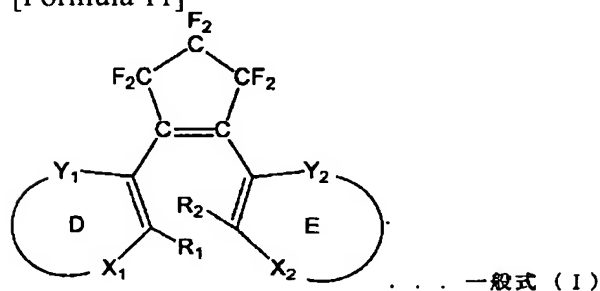
[0011]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, by using collectively the photochromic compound and the inorganic fluorescent substance which have a specific frame, this invention persons could use it suitably as an indicator which displays an exposure dose as change of a color by radiation irradiation, found out that an above-mentioned technical problem was solvable, and resulted in this invention.

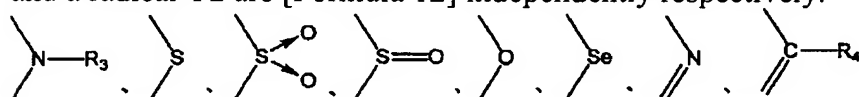
[0012] That is, the summary of this invention consists in the photochromic ingredient characterized by the absorption spectrum of the ring breakage object of the emission spectrum of this illuminant and this diaryl ethene compound or a ring closure object overlapping while containing at least the illuminant which emits light by the exposure of a radiation, and the diaryl ethene compound expressed with the following general formula (I).

[0013]

[Formula 11]



[0014] (In the above-mentioned general formula (I), a radical R1 and a radical R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.) A radical X1, a radical X2, a radical Y1, and a radical Y2 are [Formula 12] independently respectively.



It expresses whether it is \*\*\*\*\*. A radical R3 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. A radical R4 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted. Ring D expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X1, a radical Y1, and these and which may be permuted, or six membered-rings, and Ring E expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X2, a radical Y2, and these and which may be permuted, or six membered-rings. To Ring D and Ring E, the aromatic series ring of five membered-rings which may be permuted, or six membered-rings may condense further.

[0015] Moreover, another summary of this invention consists in the color dosimeter characterized by being constituted including said photochromic ingredient.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained more to a detail.

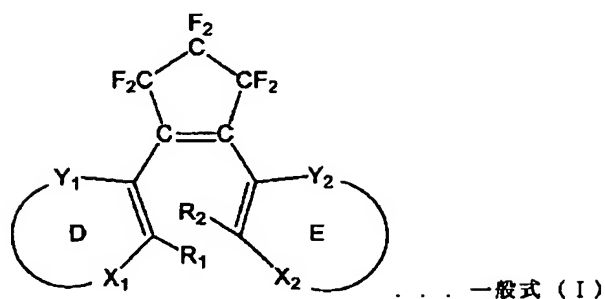
(1) \*\*\*\* of a photochromic ingredient -- the photochromic ingredient of this invention is first characterized by having at least the illuminant which emits light by the exposure of a radiation, and a diaryl ethene compound (photochromic compound).

[0017] (1-1) The diaryl ethene compound in diaryl ethene compound this invention is a kind of the so-called photochromic compound which generates reversibly two kinds of isomers with which optical property differs by the exposure of light or a radiation (that is, between these isomers is converted mutually reversibly).

[0018] Specifically, the diaryl ethene compound used by this invention is a compound expressed with the following general formula (I).

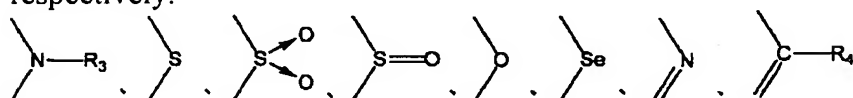
[0019]

[Formula 13]



[0020] In the above-mentioned general formula (I), a radical R1 and a radical R2 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.

[0021] A radical X1, a radical X2, a radical Y1, and a radical Y2 are [Formula 14] independently respectively.



It expresses whether it is \*\*\*\*\*.

[0022] A radical R3 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted.

[0023] A radical R4 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted.

[0024] Moreover, in the above-mentioned general formula (I), Ring D expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X1, a radical Y1, and these and which may be permuted, or six membered-rings. To Ring D, the aromatic series ring of five membered-rings which may be permuted, or six membered-rings may condense further.

[0025] Furthermore, Ring E expresses the aromatic series ring of five membered-rings which were formed with two carbon atoms combined with a radical X2, a radical Y2, and these and which may be permuted, or six membered-rings. To Ring E, the aromatic series ring of five membered-rings which may be permuted, or six membered-rings may condense further.

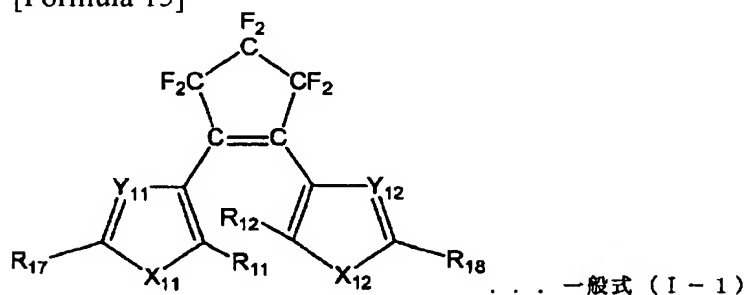
[0026] Although there is especially no limit in the substituent which Ring D and Ring E may have, each radical later mentioned preferably as radicals R13, R16-R18, R25-R27, and R29 is mentioned.

[0027] In addition, when the aromatic series ring has condensed further to Ring D or Ring E, this condensed ring may have substituents, such as an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a hetero aryl group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, and a nitro group, further.

[0028] Specifically as a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), the following general formula (I-1) or (I-2) the compound expressed is desirable.

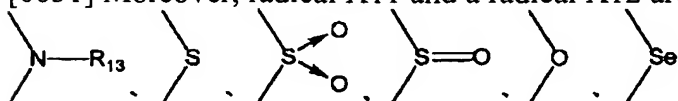
[0029]

[Formula 15]

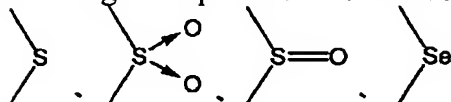


[0030] In the above-mentioned general formula (I-1), a radical R11 and a radical R12 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.

[0031] Moreover, radical X11 and a radical X12 are [Formula 16] independently respectively.

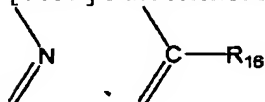


Although it expresses whether it is \*\*\*\*\*, it is [Formula 17] especially.



\*\* -- it is desirable.

[0032] Furthermore, a radical Y11 and a radical Y12 are [Formula 18] independently respectively.



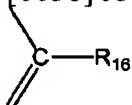
It expresses whether it is \*\*\*\*\*.

[0033] In addition, in each above-mentioned instantiation type, although a radical R13 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted, a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the aryl group which may be permuted is desirable [ a radical ] especially. Moreover, a radical R16 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted.

[0034] A radical R17 and a radical R18 express respectively a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, the hetero aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted independently.

[0035] When a radical R17 and a radical R18 are an alkyl group, an aryl group, a hetero aryl group, or a cycloalkyl radical, as a substituent which these radicals may have, an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, a hetero aryl group, an aryloxy group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

[0036] A radical Y11 and/or a radical Y12 are [Formula 19].

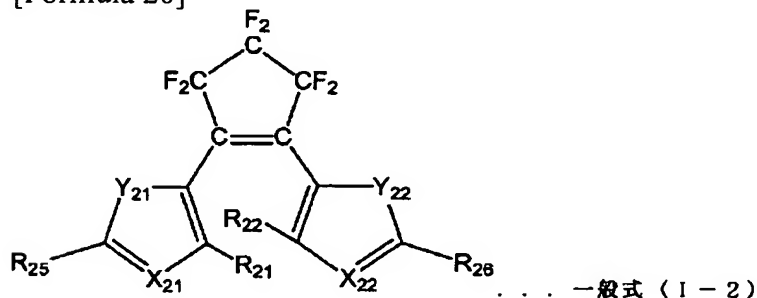


It comes out, and in a certain case, a radical R17 and/or a radical R18 may combine with a radical R16, and may form the aromatic series ring of five membered-rings or six membered-rings.

[0037] As a substituent which this aromatic series ring may have, an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a hetero aryl group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

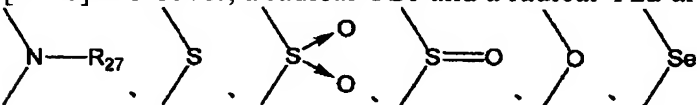
[0038]

[Formula 20]



[0039] In the above-mentioned general formula (I-2), a radical R21 and a radical R22 express an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an alkoxy group independently respectively.

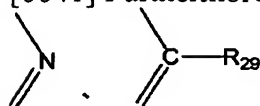
[0040] Moreover, a radical Y21 and a radical Y22 are [Formula 21] independently respectively.





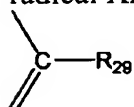
It expresses whether it is \*\*\*\*\*.

[0041] Furthermore, a radical X21 and a radical X22 are [Formula 22] independently respectively.



It expresses whether it is \*\*\*\*\*.

[0042] Moreover, a radical R25 and a radical R26 express respectively a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, the hetero aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted independently. Here, a radical X21 and/or a radical X22 are [Formula 23].



It comes out, and in a certain case, a radical R25 and/or a radical R26 may combine with a radical R29, and may form the aromatic series ring of five membered-rings or six membered-rings.

[0043] In addition, in each above-mentioned instantiation type, although a radical R27 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted, a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the aryl group which may be permuted is desirable [ a radical ] especially. Moreover, a radical R29 expresses a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, or the cycloalkyl radical which may be permuted.

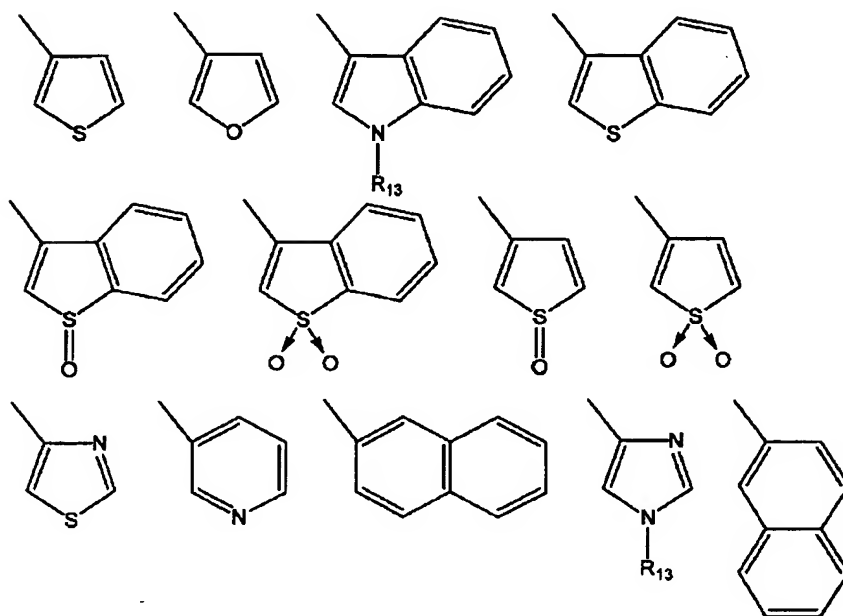
[0044] In said general formula (I-2), when radicals R25 and R26 are an alkyl group, an aryl group, a hetero aryl group, or a cycloalkyl radical, as a substituent which these radicals may have, an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, a hetero aryl group, an aryloxy group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

[0045] Moreover, radicals X21 and X22 are the carbon atoms which have a substituent R29, and when this substituent R29, a radical R25, or a radical R26 joins together and it forms the ring of five membered-rings or six membered-rings, this ring may have substituents, such as an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, a hetero aryl group, an aryloxy group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, and a nitro group.

[0046] When said general formula (I-1) and (I-2) radicals R13, R16, R27, and R29 which can be set are an alkyl group, an aryl group, or a cycloalkyl radical, as a substituent which these radicals may have, an alkenyl radical, an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, an allyloxy radical, an aryl group, a hetero aryl group, an aryloxy group, a halogen radical, a hydroxy group, a carboxyl group, a carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. are mentioned.

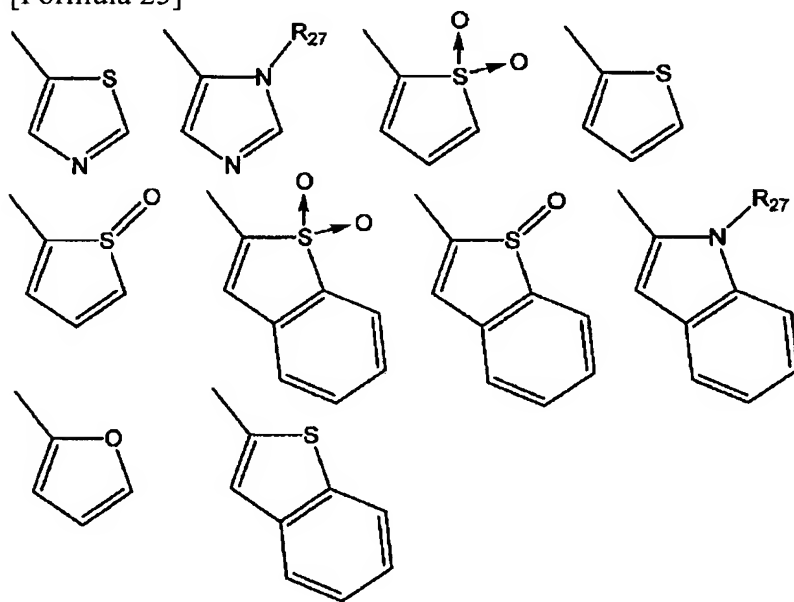
[0047] The example of the ring D in said general formula (I) and Ring E is shown below.

[Formula 24]



[0048]

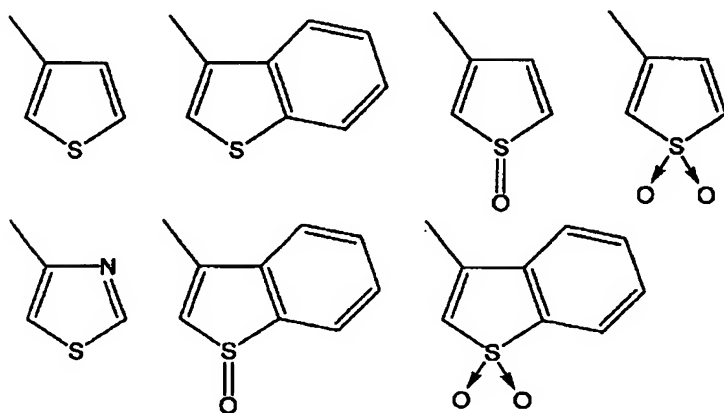
[Formula 25]



[0049] (In each above-mentioned instantiation type, the radical R13 is synonymous with the thing in said formula (I-1), and its radical R27 is synonymous with the thing in said general formula (I-2).)

[0050] Also in these, the next substituent is desirable as the heterocycle containing radical X11 and the radical Y11 in the above-mentioned general formula (I-1), and heterocycle which contains a radical X12 and a radical Y12 in a list.

[Formula 26]

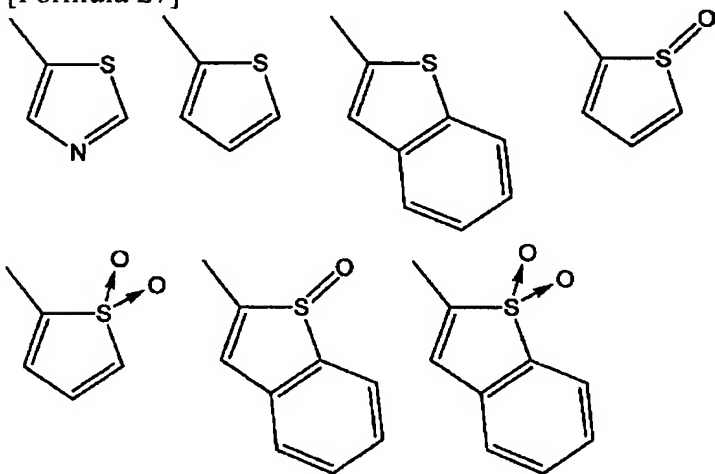


[0051] In each above-mentioned instantiation type, the benzene ring condensed in heterocycle is a ring formed when a radical R17 or a radical R18 combined with a radical R16.

[0052] Moreover, as the heterocycle containing the radical X21 and radical Y21 in said general formula (I-2), and heterocycle which contains a radical X22 and a radical Y22 in a list, the next substituent is desirable.

[0053]

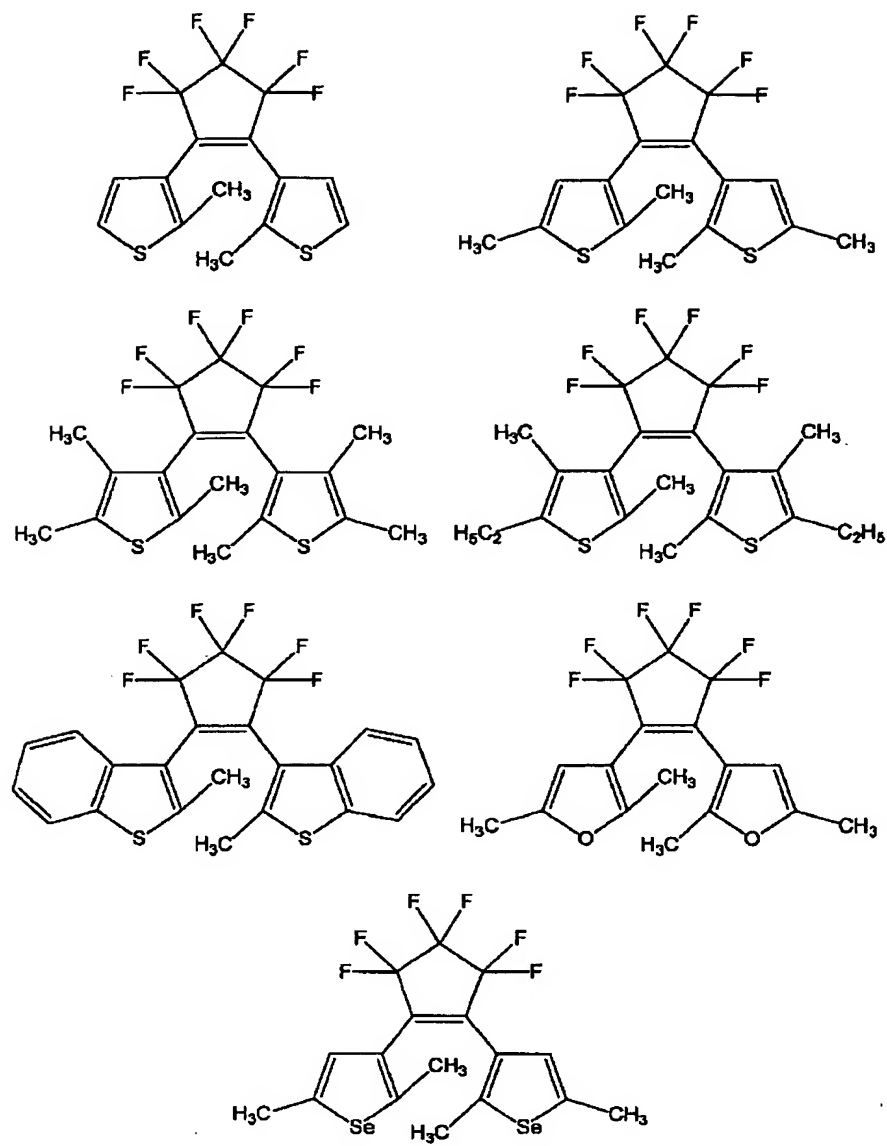
[Formula 27]



[0054] In each above-mentioned instantiation type, the benzene ring condensed in heterocycle is a ring formed when a radical R25 or a radical R26 combined with a radical R29.

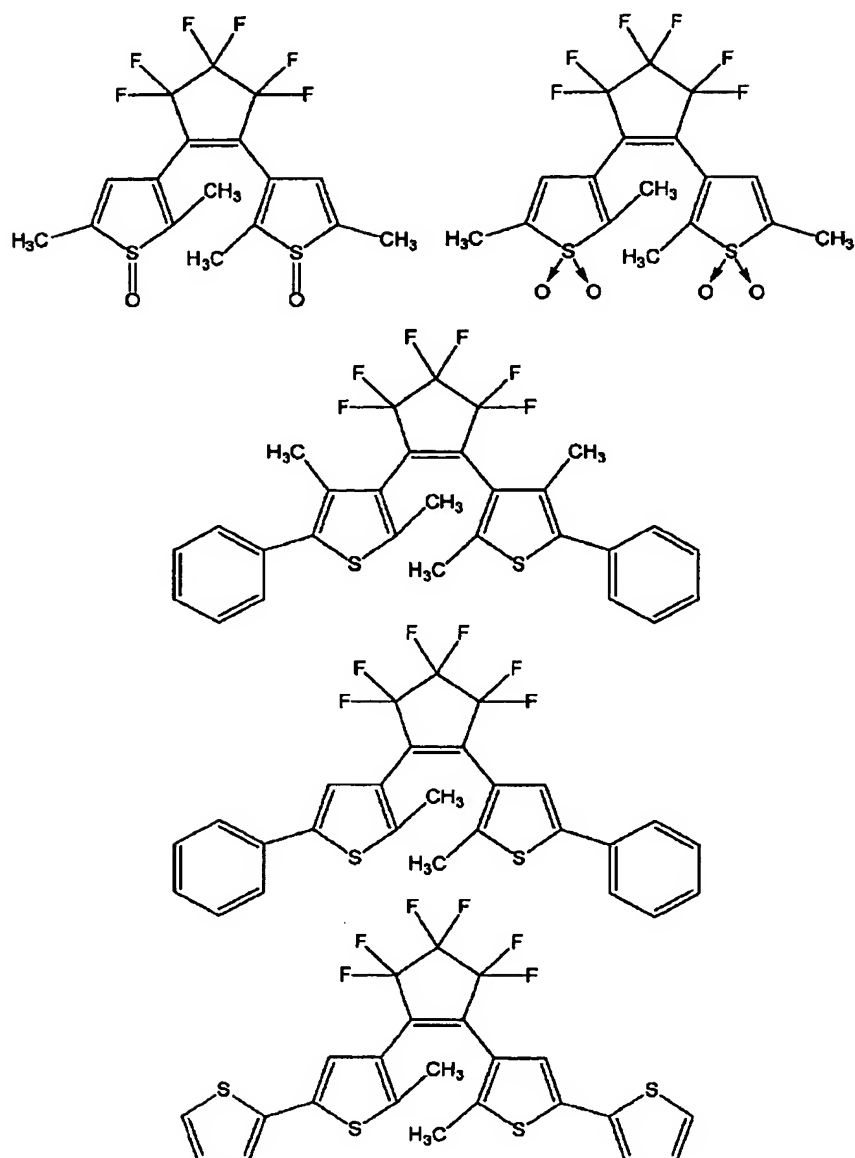
[0055] Although the example of a compound expressed with said general formula (I-1) is shown below, this invention is not limited to these at all.

[Formula 28]



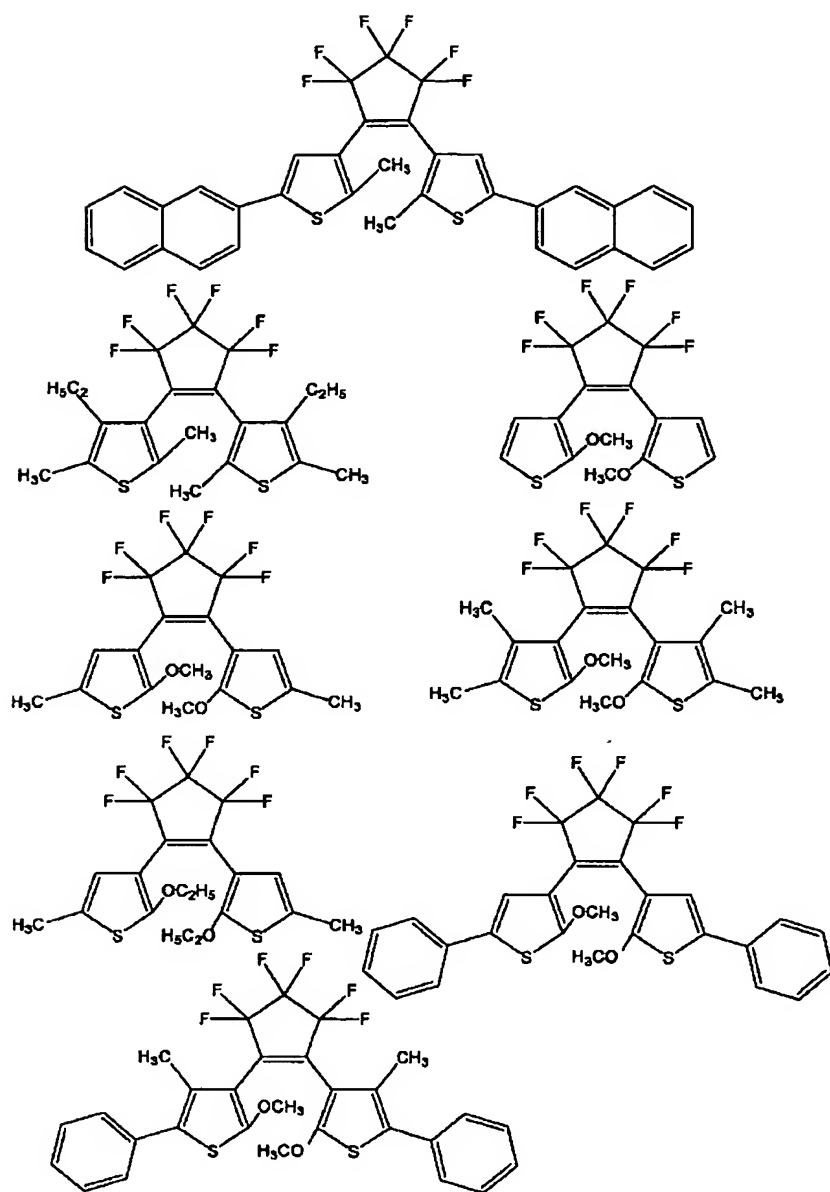
[0056]

[Formula 29]



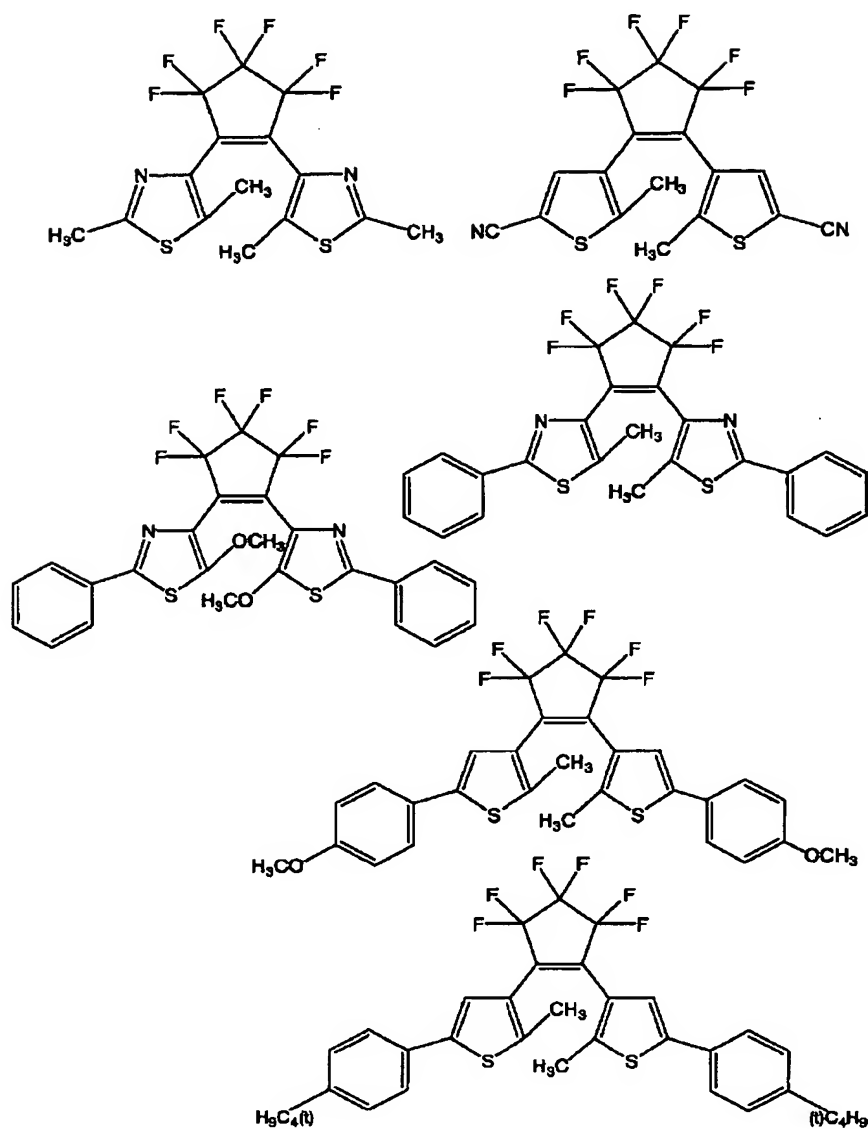
[0057]

[Formula 30]



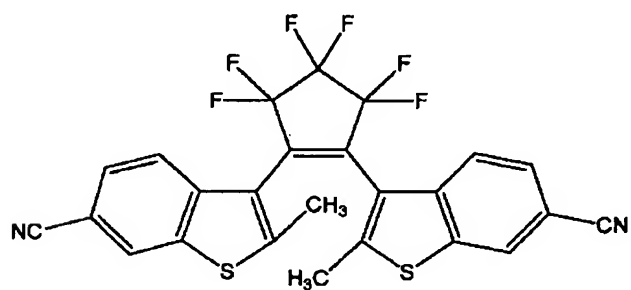
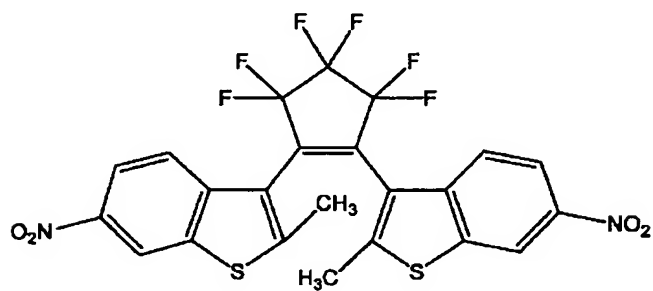
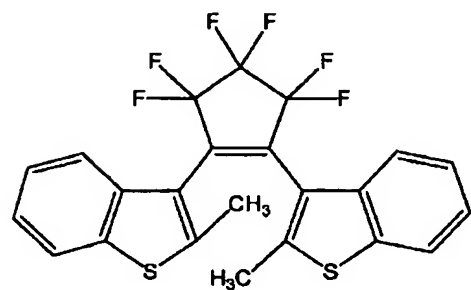
[0058]

[Formula 31]



[0059]

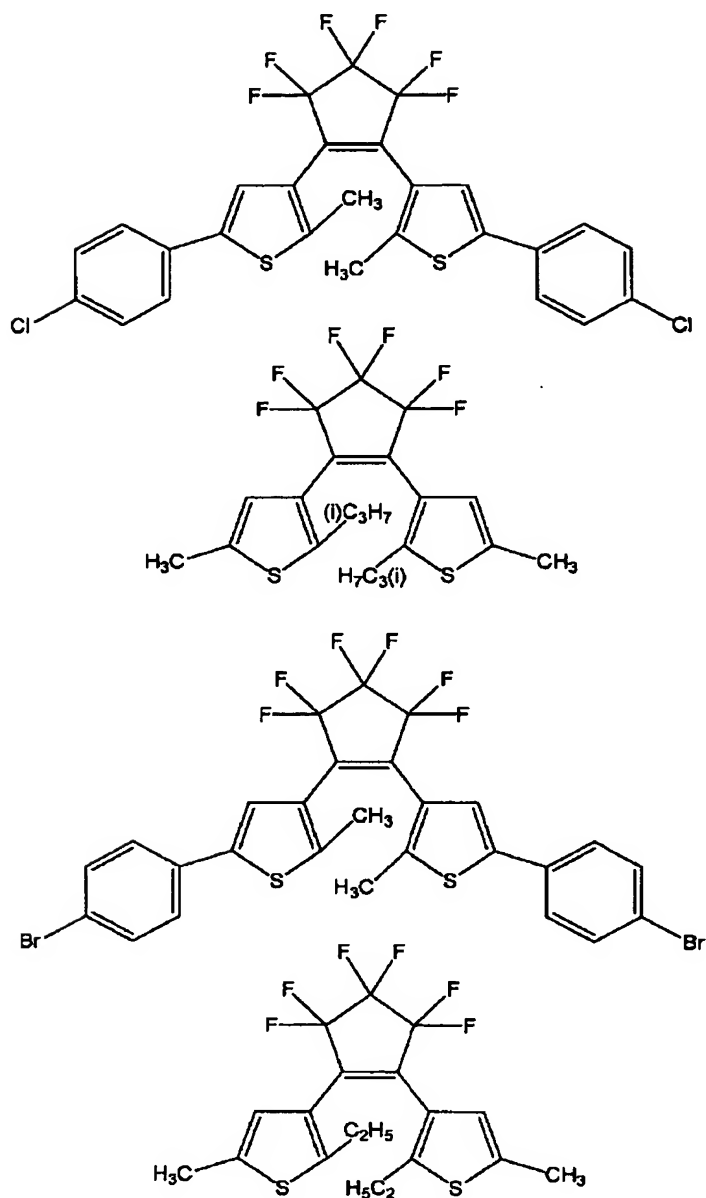
[Formula 32]



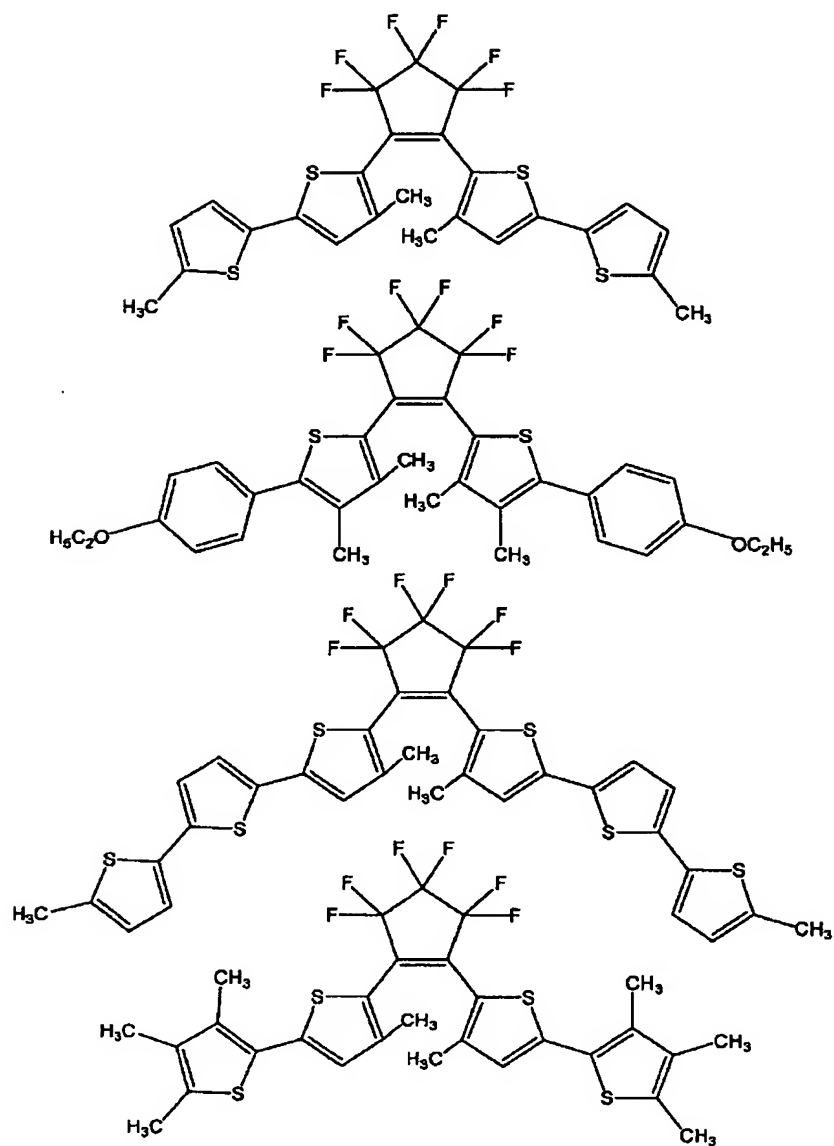
[0060]

[Formula 33]



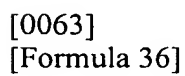


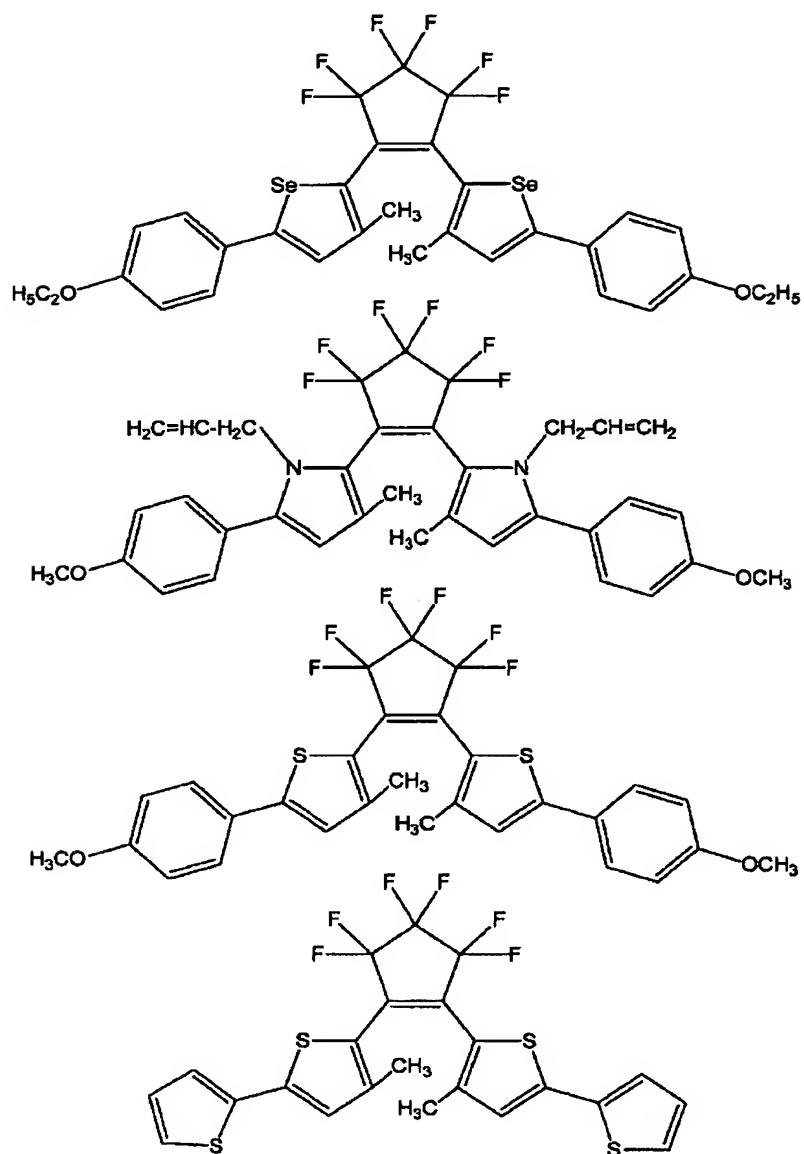
[0061] The example of a compound expressed with said general formula (I-2) is shown below.  
[Formula 34]



[0062]

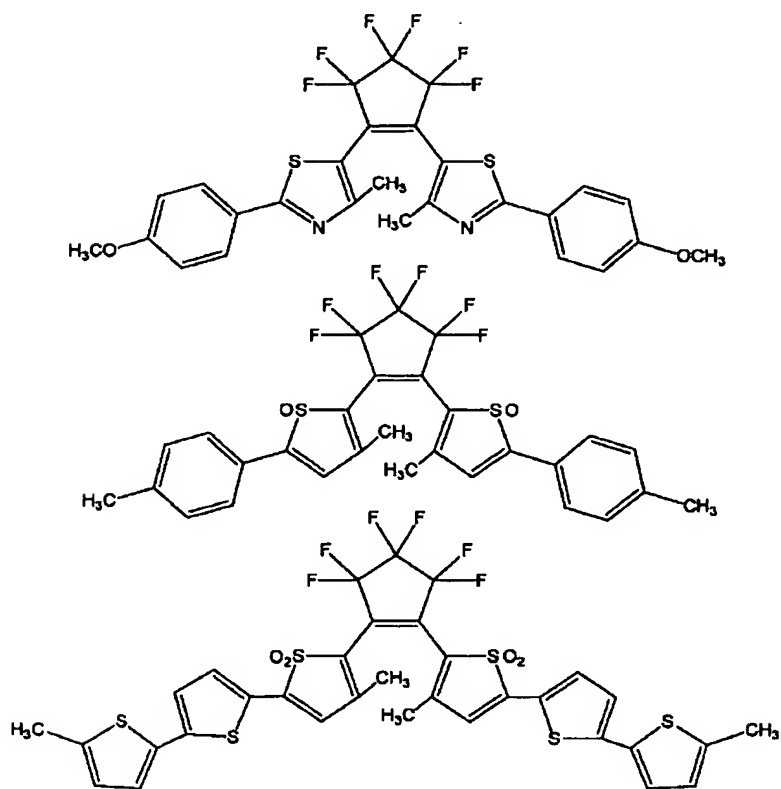
[Formula 35]





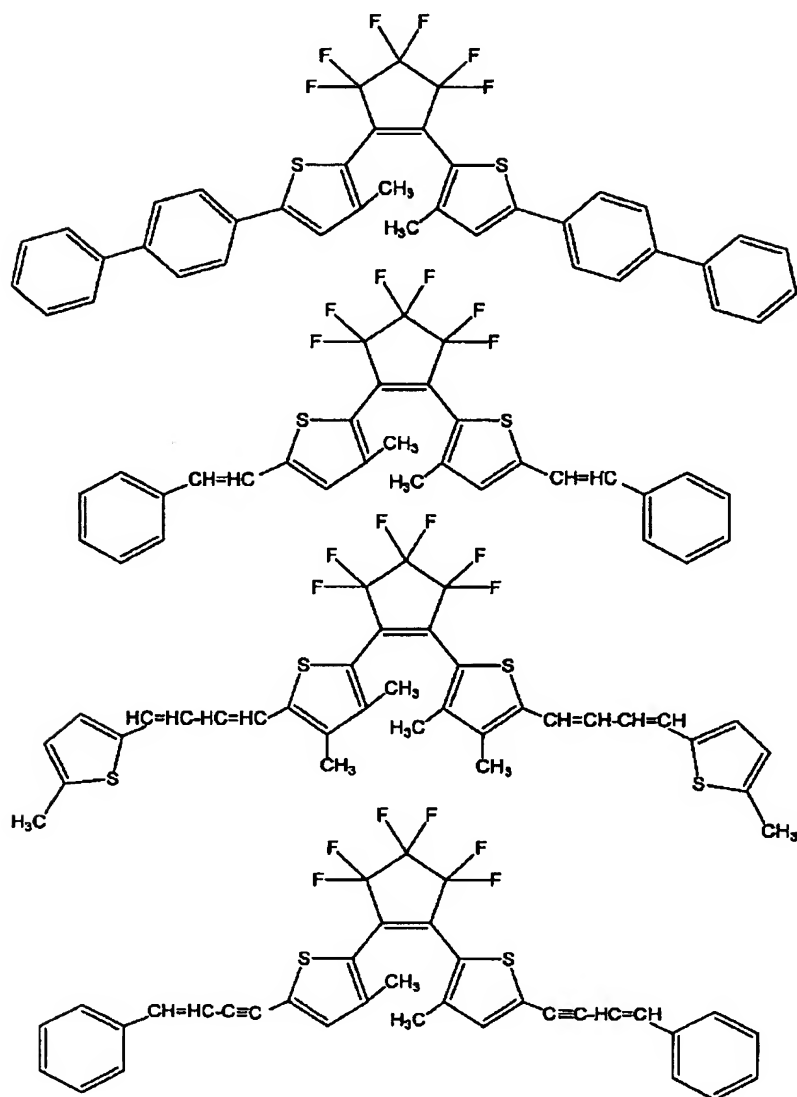
[0064]

[Formula 37]



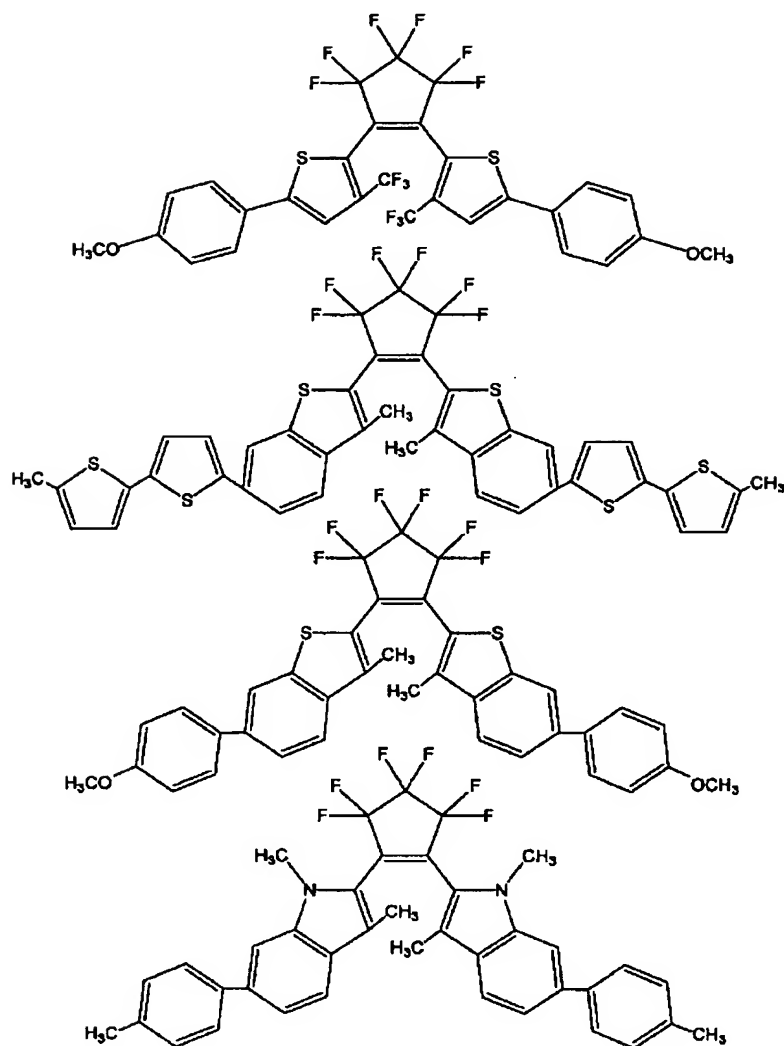
[0065]

[Formula 38]



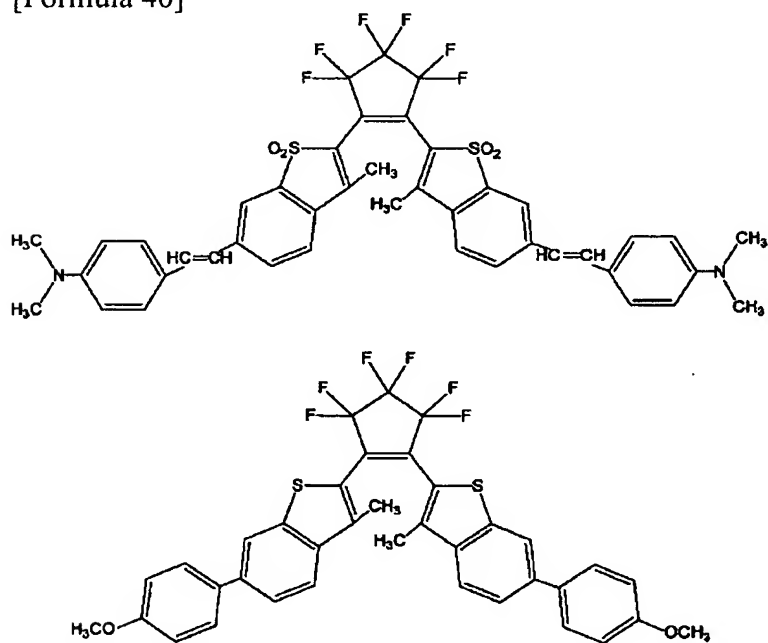
[0066]

[Formula 39]



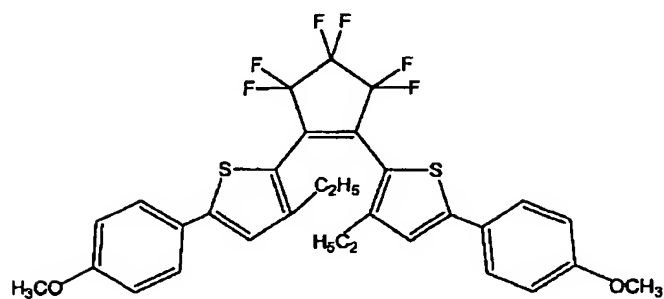
[0067]

[Formula 40]



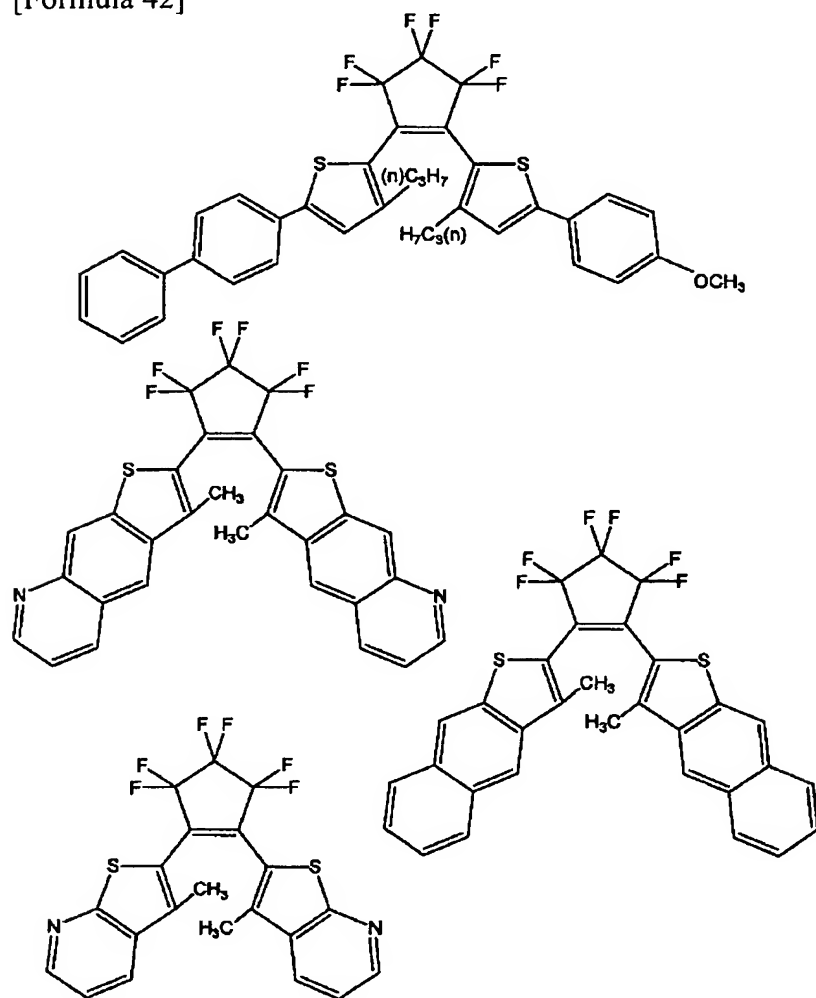
[0068]

[Formula 41]



[0069]

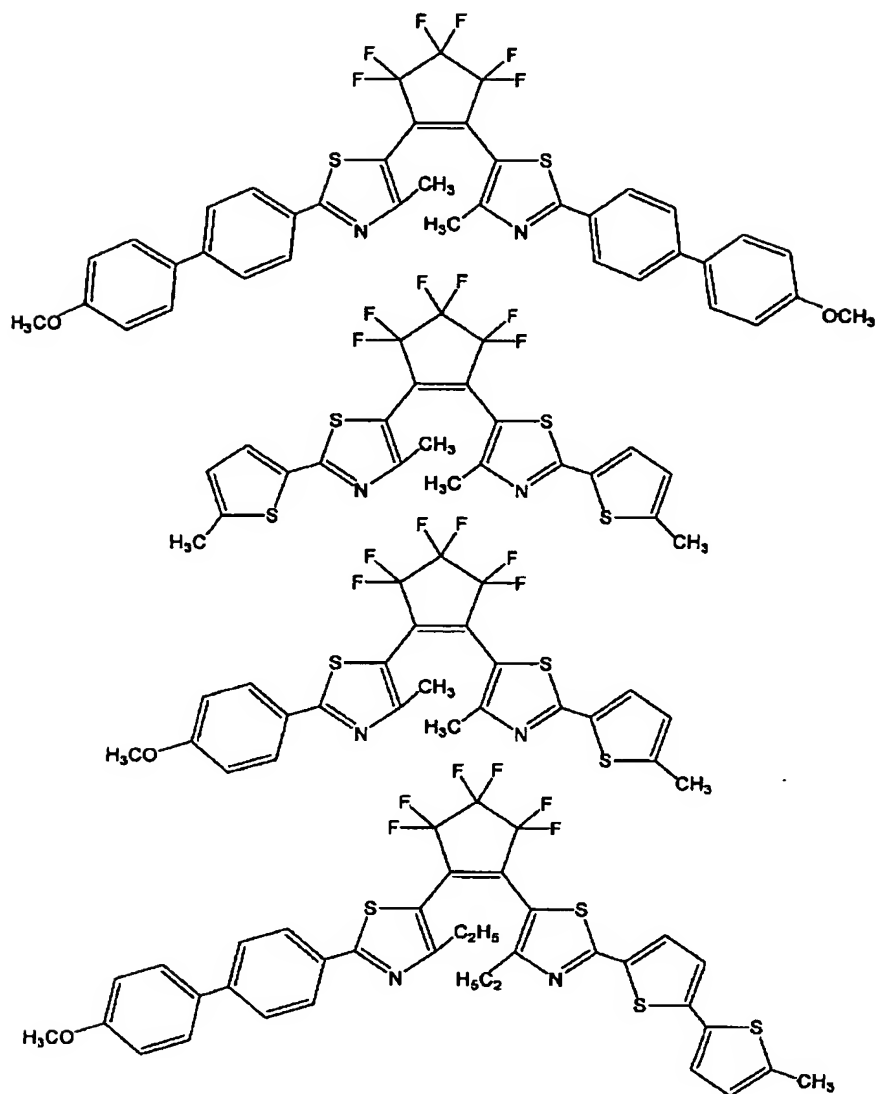
[Formula 42]



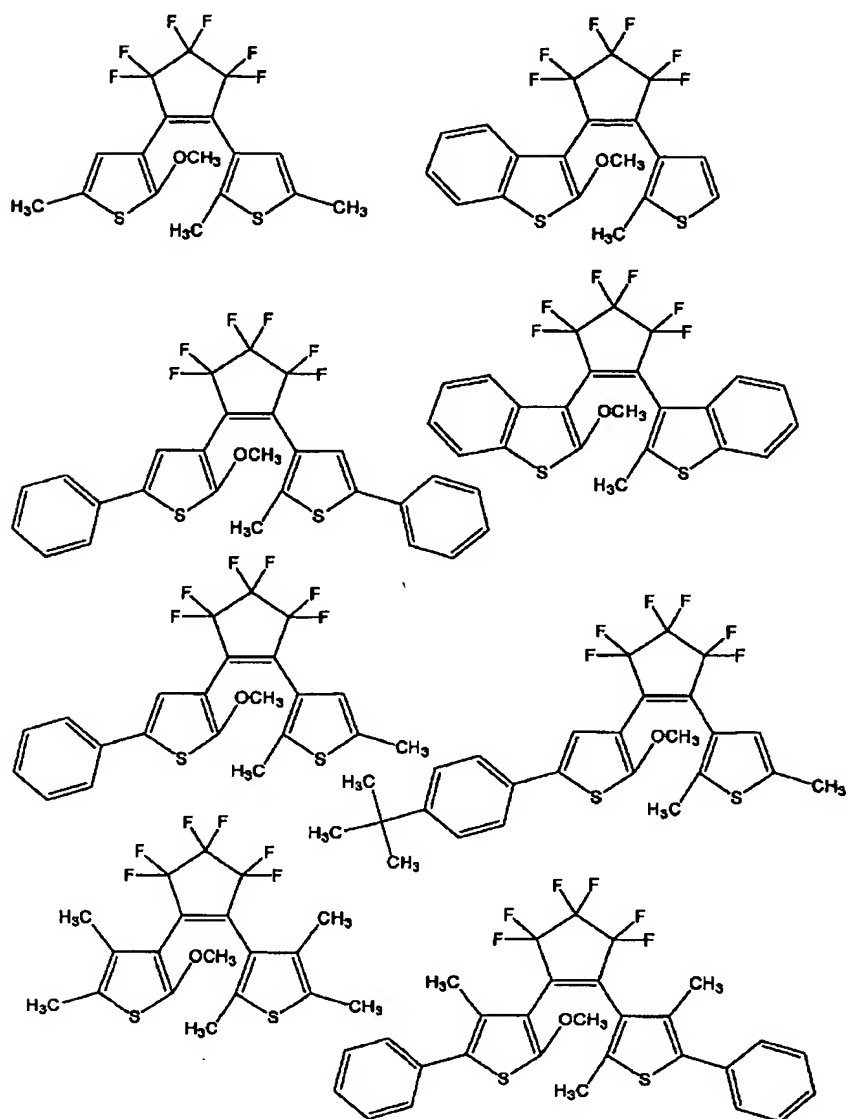
[0070]

[Formula 43]



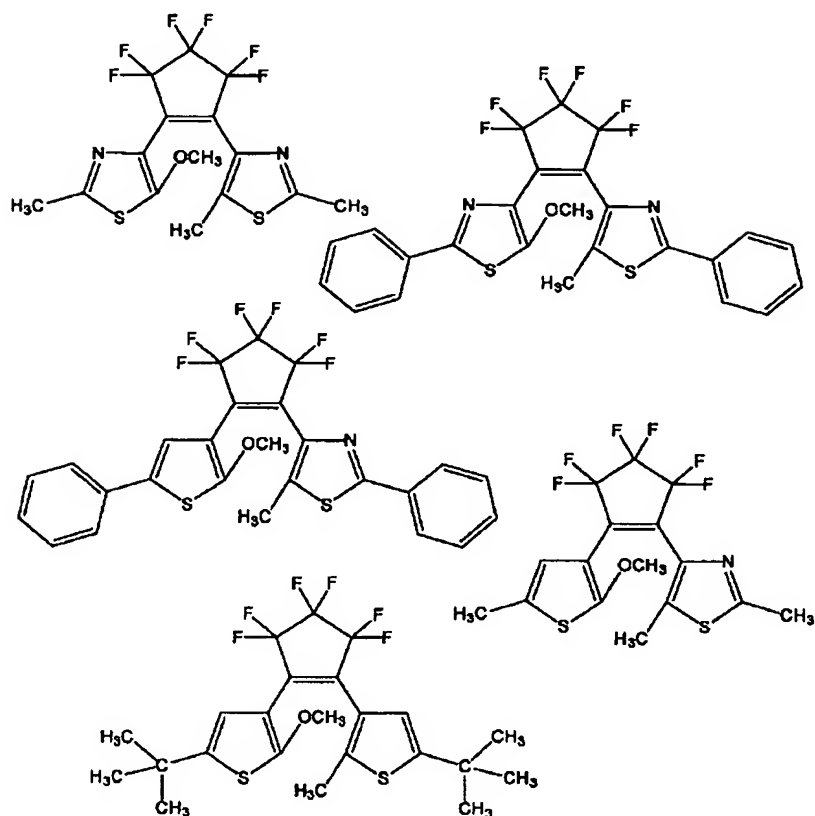


[Formula 44]



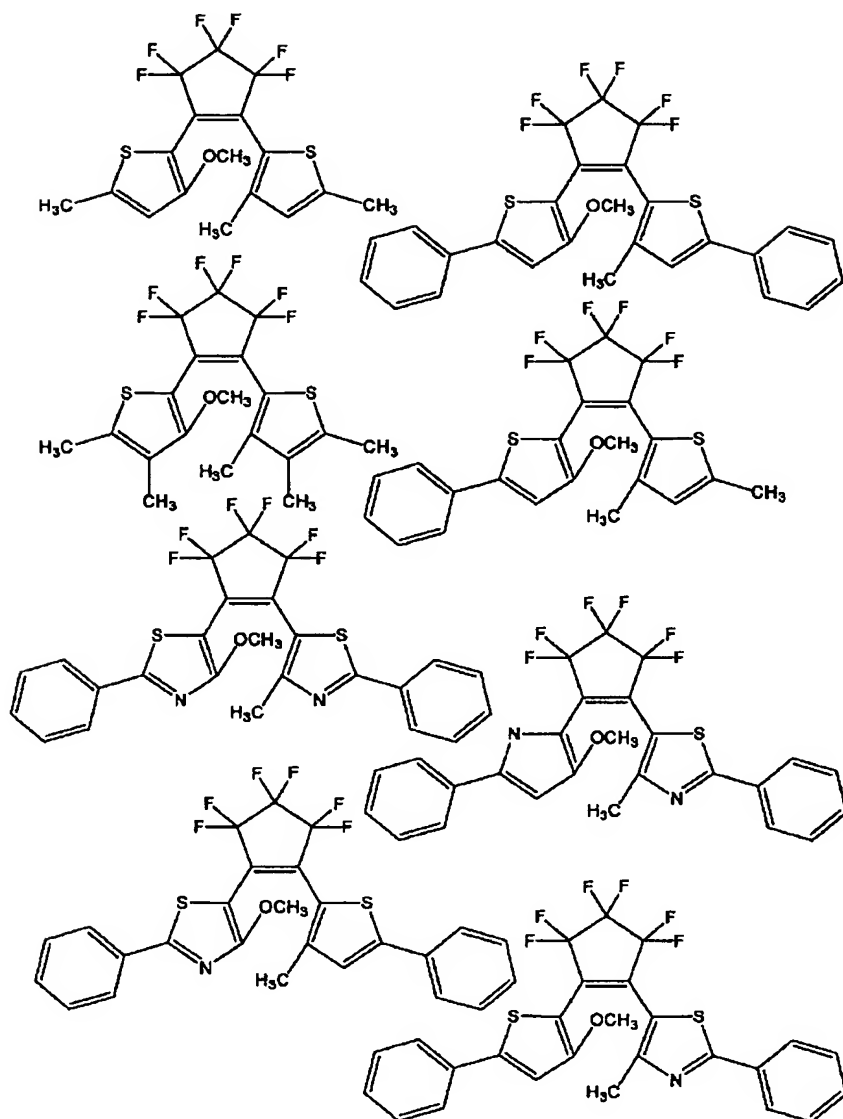
[0072]

[Formula 45]



[0073]

[Formula 46]



[0074] Various kinds of photochromic compounds mentioned above can be suitably compounded using well-known technique. For example, it is compoundable with the technique suitably chosen from the publication of JP,9-241625,A etc.

[0075] In addition, about the diaryl ethene compound in the photochromic ingredient of this invention, a kind chosen from the compound expressed with said general formula (I) may be used independently, and you may use combining two or more sorts. Two or more sorts may be chosen from any 1 group of the case of the latter, for example, the compound group expressed with said general formula (I-1), the compound group expressed with said general formula (I-2), and the other compound group, and you may use it from two or more groups, choosing one or more sorts each in these compound groups. Furthermore, a kind or two sorts or more of compounds chosen from the compound groups expressed with said general formula (I) and a kind of other arbitration or two sorts or more of compounds may be used together.

[0076] Moreover, as for the diaryl ethene compound used by this invention, it is desirable that it is what shows heat irreversibility. In this invention, "heat irreversibility" shall mean that the half-life of the ring closure object in a 30-degree C environment is ten days or more. If a diaryl ethene compound does not show heat irreversibility, a ring closure object causes isomerization easily at a room temperature, and converts into a ring breakage object, since the discoloration condition produced by the exposure of a radiation may not be maintained at stability, when the photochromic ingredient of this invention is used for a color dosimeter, a dose cannot be measured correctly, but there is a possibility that fault may arise.

[0077] Moreover, in order to avoid coloring by ambient light, such as indoor light, it is desirable that the quantum yield of ring opening reaction is ten to three or less. It is ten to five or less especially preferably ten to four or less more preferably.

[0078] (1-2) If the emitter used by emitter this invention absorbs this and emits light when a radiation is

irradiated, especially the class will not be asked. There is especially no limit in the class of radiation which the emitter used by this invention absorbs, and various classes, such as ultraviolet rays, an X-ray, a gamma ray, alpha rays, beta rays, an electron ray, and a neutron beam, can be mentioned. As for the emitter used by this invention especially in view of the main applications of the color dosimeter with which the photochromic ingredient of this invention is used, it is desirable that it is what absorbs the radiation of a 10-5-10nm wavelength band, and produces luminescence.

[0079] In the color dosimeter using the conventional photochromic compound, the dosimetry of the powerful radiation of penetrating power, such as a radiation of short wavelength especially a gamma ray, an X-ray, and a neutron beam, was more difficult than ultraviolet rays. However, in the photochromic ingredient of this invention, by using together the emitter which generally contains an atom with larger atomic weight than a diaryl ethene compound, it is possible to catch a radiation efficiently, and the isomerization of a diaryl ethene compound is promoted by energy transfer or an electronic transition from an emitter of an excitation state etc., and the sensibility to the radiation of a photochromic ingredient improves (sensitization).

[0080] Although not especially limited about the class of light which the illuminant used by this invention emits, it is necessary to have the emission spectrum which overlaps the absorption spectrum of the ring breakage object of a diaryl ethene compound, or a ring closure object. Duplication in the emission spectrum of an illuminant and the absorption spectrum of a diaryl ethene compound was typically expressed to drawing 3.

[0081] Especially, it has a luminescence peak to an ultraviolet-rays wavelength field, that is, it is desirable that it is the fluorescent substance (ultraviolet-rays luminescence fluorescent substance) considered that the level of excitation energy is higher than a diaryl ethene compound. It is desirable that it is what emits the light of a 10-400nm ultraviolet-rays wavelength band especially. Moreover, as for the emitter used by this invention, it is desirable that it is an inorganic compound.

[0082] Moreover, the emitter used by this invention has high sensibility [ as opposed to a radiation in view of the meaning of the photochromic ingredient of this invention ], and it is desirable that the amount of luminescence is large enough. Especially, since an atom with the larger atomic number (pile atom) generally has the stronger susceptibility over a radiation, it is an emitter containing such a heavy atom, and what emits light by the exposure of a radiation can use it suitably. The emitter with which the atomic number contains the element of more than No. 19 is specifically desirable, and the emitter with which the atomic number contains the element of more than No. 37 especially is more desirable.

[0083] As an example of the emitter used by this invention, 3calcium3(PO<sub>4</sub>) 2andcalcium(F, Cl) 2:Sb<sup>3+</sup>, 3calcium3(PO<sub>4</sub>) 2andcalcium(F, Cl) 2:Sb<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sr10(PO<sub>4</sub>) 6Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, 10(Sr, calcium) (PO<sub>4</sub>) 6Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Halo phosphoric acid salt fluorescent substances, such as 10(PO<sub>4</sub>) 6Cl<sub>2</sub>andnB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> and 10 (Ba, calcium, Mg) (PO<sub>4</sub>) 6Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, (Sr, calcium) Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sn<sup>2+</sup>, Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ti<sup>4+</sup>, 3(Sr, Mg) (PO<sub>4</sub>) 2:Sn<sup>2+</sup>, calcium3(PO<sub>4</sub>) 2: Ti<sup>+</sup>, 3(calcium, Zn) (PO<sub>4</sub>) 2:Ti<sup>+</sup>, Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, SrMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) 2:Eu<sup>2+</sup>, 2SrO(s)and0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>and0.2SiO<sub>2</sub>.0.9P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) 2: The acid chloride fluorescent substance with which Mn<sup>2+</sup>, 3(Sr, Mg) (PO<sub>4</sub>) 2:Cu<sup>+</sup>, etc. do not get, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, CaSiO<sub>3</sub> :P b<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, 3(Ba, Sr, Mg) Si 2O<sub>7</sub> :P b<sup>2+</sup>, (Ba, Mg, Zn) 3Si 2O<sub>7</sub> :P b<sup>2+</sup>, BaSi 2O<sub>5</sub> :P b<sup>2+</sup>, Sr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>and2SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, aluminum<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, etc. are removed, and are. An acid chloride fluorescent substance, (Sr, Ba) CaWO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub> :P b<sup>2+</sup>, the tungstate fluorescent substance of MgWO<sub>4</sub> grade, LiAlO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup>, BaAl<sub>8</sub>O<sub>13</sub>:Eu<sup>2+</sup>, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sr<sub>4</sub>aluminum<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>, SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb<sup>3+</sup>, CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, aluminum(Mg (Ce, Gd), Ba)<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>andaluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Aluminate fluorescent substances, such as Y<sub>3</sub>aluminum<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>, other Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Y(P, V) O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>, Cd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mn<sup>2+</sup>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>F:Eu<sup>2+</sup>, GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, 6MgO-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mn<sup>4+</sup>, 3.5MgO(s), 0.5MgF<sub>2</sub>andGeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup>, MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, ZnS:Ag, S:Ag (Zn, Cd), S:Cu (Zn, Cd), aluminum, ZnS:Ag, ZnS:Cu, aluminum, ZnS:Au, Cu and aluminum, CsI:Na, CsI:Tl, BaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, LaOBr:Tb<sup>3+</sup>, LaOBr:Tm<sup>3+</sup>, BaFCl:Eu<sup>2+</sup>, BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, HfP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LiF, and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup>, CaF<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>, CaSO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup>, CaSO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, CaF<sub>2</sub>: Various emitters used as Eu<sup>2+</sup>, LiI:Eu<sup>2+</sup>, TlCl:Be, I, CsF and BaF<sub>2</sub>, Bi<sub>4</sub>germanium 3O<sub>12</sub>, KI:Tl, CaWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub> grade, and a practical use fluorescent substance can be mentioned. In addition, these emitters can be suitably compounded using well-known technique. Since the element and the atomic number of more than No. 19 contain [ the atomic number which the many described above ] the element of more than No. 37, these emitters have the high sensibility to a radiation, and its amount of luminescence is also fully large.

[0084] Also especially in these, calcium<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tl<sup>+</sup>, 3(calcium, Zn) (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tl<sup>+</sup>, SrMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>F:Eu<sup>2+</sup>, 3(Ba, Sr, Mg) Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:P b<sup>2+</sup>, (Ba, Mg, Zn) 3Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:P b<sup>2+</sup>, BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:P b<sup>2+</sup>, aluminum<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, aluminum(Mg (Ce, Gd), Ba)<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, (Sr, Ba) Ultraviolet-rays luminescence fluorescent substances, such as CsF, BaF<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, BaFCl:Eu<sup>2+</sup>, BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, HfP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and LiF, are desirable. In addition, the emitter represented by various above-mentioned fluorescent substances may be used independently, and may be used together two or more sorts.

[0085] What has the luminous efficiency high as a fluorescent substance used for this invention over exposure light is desirable. When using it for the color dosimeter which is got blocked, for example, mentions the photochromic ingredient of this invention later, the thing to the stimulus by the light of wavelength to detect which has high luminous efficiency is desirable. Moreover, since the capacity for the one where the consistency of a fluorescent substance is higher to make light to detect thin is high, it is desirable.

[0086] (1-3) The photochromic ingredient of combination this invention of a diaryl ethene compound and an emitter is characterized by the point which chooses and combines the diaryl ethene compound and emitter which were mentioned above so that some or all of an emission spectrum of an emitter may lap with the absorption spectrum of the ring breakage object of a diaryl ethene compound, or a ring closure object. Thus, since the isomerization of a diaryl ethene compound occurs and discolors with constituting when the photochromic ingredient of this invention is used for a color dosimeter, the electron of an illuminant will be in an excitation state and energy or an electron moves to the excitation state of a diaryl ethene compound from that excitation state by the exposure of a radiation, the irradiated radiation can be detected efficiently and it becomes possible to measure that dosage by high sensibility.

[0087] For example, in order to produce efficiently the isomerization from a ring breakage object to the ring closure object of a diaryl ethene compound, a 10-400nm ultraviolet-rays wavelength band is desirable. therefore, the thing for which the emitter used in combination with this diaryl ethene compound mainly has a luminescence wavelength band in this ultraviolet-rays wavelength band -- being desirable (namely, ultraviolet-rays luminescence fluorescent substance enumerated previously) -- it will say.

[0088] As for especially the emission spectrum of an illuminant and the absorption band containing the absorption maximum wavelength of the ring breakage object of a diaryl ethene compound, or a ring closure object, overlapping over the largest possible range is desirable.

[0089] Moreover, as for the emission spectrum of an illuminant, it is desirable to overlap the absorption spectrum of the ring breakage object of a diaryl ethene compound. Since a radiation wavelength field usually has many compounds whose directions of having absorption, that the ring closure reaction has a quantum yield higher than ring opening reaction in many cases, and a ring closure object are dark colors from a ring breakage object as the reason as for a ring breakage object, it is mentioned that it is easier to detect contamination by generation of a ring closure object etc.

[0090] In addition, the number of the emitters used for the photochromic ingredient of this invention may be one, or they may use two or more kinds together. Especially, when the absorption spectrum peak of a diaryl ethene compound is sharp, by using independently the emitter which has an emission spectrum near this peak wavelength, strong luminescence can be obtained in a specific wavelength field, and the detection sensitivity of a radiation can be raised. Moreover, if two or more emitters which present luminescence of a different wavelength field are used together when the absorption spectrum peak of a diaryl ethene compound is broadcloth, luminescence can be obtained in a broad wavelength field and it will become possible to detect a radiation efficiently.

[0091] (2) Although there will be especially no limit if the photochromic ingredient of the mode of a photochromic ingredient and color dosimeter this invention is a mode to which an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned illuminant act mutually, it is desirable to constitute especially as a layered product containing the layer containing the constituent containing an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned illuminant or an above-mentioned diaryl ethene compound and the layer containing an illuminant. Here, the former constituent shall point out widely the solid-state and liquid which are contained where an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned emitter are mixed. While dissolving or distributing an above-mentioned diaryl ethene compound, specifically, the solution/dispersion liquid of the diaryl ethene compound which distributed the illuminant, the resin constituent containing an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned illuminant or the Plastic solid which mixed and created a solid diaryl ethene compound and a solid illuminant respectively, etc. is mentioned.

[0092] The photochromic ingredient of this invention constituted as each above-mentioned mode is an

approach according to the mode, and can be used as a color dosimeter. Hereafter, the usage as the mode and color dosimeter of a photochromic ingredient of this invention is explained in detail for every mode.

[0093] (2-1) The solution/dispersion liquid of the diaryl ethene compound which is one mode of a solution or the photochromic ingredient of dispersion-liquid this invention can be created by making an aforementioned solvent or an aforementioned dispersion medium distribute an above-mentioned emitter while making a solvent or a dispersion medium dissolve or distribute an above-mentioned diaryl ethene compound.

[0094] If detection of the discoloration condition of the diaryl ethene compound based on radiation exposure is not barred when it is made to dissolve or distribute suitably and an above-mentioned diaryl ethene compound is used [ and ] as a color dosimeter as a solvent (dispersion medium), it will not be limited especially. Specifically, various kinds of organic solvents, such as chlorine-based solvents, such as ether system solvents, such as aliphatic series solvents, such as aromatic series system solvents, such as benzene and toluene, and a hexane, and a tetrahydrofuran (THF), and chloroform, are mentioned. Especially, aromatic series system solvents, such as benzene and toluene, are desirable.

[0095] While dissolving or distributing an above-mentioned diaryl ethene compound to the above-mentioned solvent (dispersion medium), an above-mentioned illuminant is distributed and the solution/dispersion liquid of a diaryl ethene compound are created. The addition of a diaryl ethene compound has the desirable range of 10<sup>-5</sup> - 10 mol/l to a solution or dispersion liquid, and the addition of an emitter has 0.5 - 100% of the weight of the desirable range to a solution or dispersion liquid. In addition, when distributing an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned emitter, in order to make homogeneity distribute this in a solution or dispersion liquid, a well-known dispersant etc. may be made to own in part.

[0096] In this way, it will become a color dosimeter if the created solution or dispersion liquid of a diaryl ethene compound is enclosed with the quartz cell which does not contain an impurity. If the created cell is exposed to a radiation, according to the dosage of a radiation, the color tone of a solution or dispersion liquid will change. The dosage of a radiation can be estimated by measuring this absorption, transparency, or a reflectance spectrum, and measuring the variation of an absorbance, permeability, or a reflection factor.

[0097] (2-2) The resin constituent which is one mode of the photochromic ingredient of resin constituent this invention can be created by dissolving a diaryl ethene compound and an illuminant (a) above-mentioned [ for example, ] in a solvent (dispersion medium) with base resin (distribution), or carrying out the direct dissolution (distribution) of (b) above-mentioned a diaryl ethene compound and an illuminant to base resin.

[0098] As base resin, if an above-mentioned diaryl ethene compound is dissolved or distributed suitably, it will not be limited especially. Specifically, acrylic resin, methacrylic resin, vinyl acetate resin, vinyl chloride resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, poly naphthalene resin, polycarbonate resin, polyethylene terephthalate resin, polyvinyl butyral resin, etc. are mentioned.

[0099] If above-mentioned base resin is not dissolved or distributed suitably and it does not become the hindrance in the case of membrane formation processing as a solvent (dispersion medium) while dissolving or distributing an above-mentioned diaryl ethene compound suitably when creating by the technique of the above (a), it will not be limited especially. Specifically, various kinds of organic solvents, such as chlorine-based solvents, such as ether system solvents, such as aliphatic series solvents, such as aromatic series solvents, such as benzene and toluene, and a hexane, and THF, and chloroform, are mentioned.

[0100] Continue, and add an above-mentioned emitter, it is made to make this solvent (dispersion medium) dissolve or distribute an above-mentioned diaryl ethene compound, and to distribute, and a resin constituent is created. The addition of a diaryl ethene compound has the desirable range of the 0.2 - 200 weight section to the base resin 100 weight section, the addition of an illuminant has the desirable range of the 1 - 2000 weight section to the base resin 100 weight section, and its range of the 5 - 2000 weight section is more desirable. In addition, a well-known dispersant, an antioxidant, an oxygen trap agent, a plasticizer, etc. may be added.

[0101] On the other hand, when based on the technique of the above (b), an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned illuminant are directly scoured to above-mentioned base resin, it is crowded, and a resin constituent is created.

[0102] In this way, it will become a color dosimeter if fabrication of the created resin constituent is carried out to the shape of a film, or cylindrical \*\* using well-known approaches, such as injection molding, and extrusion molding, the heat pressing method. When processing it in the shape of a film especially, membrane formation processing can be carried out using various well-known techniques, such as the cast method, a spin coat method, the bar coating-machine method, and pressure die casting. Although

membranous thickness will not be limited especially if it does not deviate from the meaning as a color dosimeter, its range of 0.01-10mm is desirable.

[0103] If the resin constituent by which fabrication was carried out is exposed to a radiation, a color tone will change according to the dosage of a radiation. The dosage of a radiation can be estimated by measuring this absorption, transparency, or a reflectance spectrum, and measuring the variation of an absorbance, permeability, or a reflection factor.

[0104] (2-3) The Plastic solid which is one mode of the photochromic ingredient of Plastic solid this invention can be created by mixing an above-mentioned diaryl ethene compound and an above-mentioned emitter, compressing this mixture, and fabricating to the solid of a specific configuration.

[0105] After specifically mixing a binder fully the illuminant powder which adjusted grain size to the median particle diameter of 10nm - about 50 micrometers, the above-mentioned diaryl ethene compound which adjusted grain size to the median particle diameter of 10nm - about 100 micrometers, and if needed, it presses so that a die may be filled up with mixed powder and it may become the pressure of 1MPa-1GPa. If the median particle diameter of an illuminant is smaller than 10nm, since it will become the condensed powder, mixing with a diaryl ethene compound may not fully be made. On the other hand, when the median particle diameter exceeds 50 micrometers, there is a possibility that it may become difficult to maintain the configuration as a Plastic solid.

[0106] Although it is usually 10nm - about 100 micrometers, if the median particle diameter of a diaryl ethene compound is the particle size which can enter the clearance between emitters, in addition, it is desirable. Therefore, it is 10nm - about 50 micrometers preferably.

[0107] The binder to add will not be especially limited, if generally known as a binder used for inorganic powder. Specifically Sol-like matter, such as water-soluble matter, such as water glass, a silica sol, and alumina sol, Nitrocellulose besides inorganic system binders, such as various cement which causes a hydration reaction, cellulose acetate, ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, and a line -- polyester and polyvinyl acetate -- A vinylidene-chloride-vinyl chloride copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, Organic system binders of \*\*, such as the poly saccharides, such as poly alkyl-(meta) acrylate, a polycarbonate, polyurethane, cellulose acetate butylate, polyvinyl alcohol, gelatin, and a dextrin, and gum arabic, are mentioned.

[0108] The thing of the configuration of arbitration can be used for the configuration of a Plastic solid according to the configuration used as a color dosimeter. For example, in using a color dosimeter by plate-like, after filling up metal mold with mixed powder, it compresses using a 1 shaft making machine or a 2 shaft making machine, and fabricates to plate-like. Moreover, in fabricating in a complicated configuration, after filling up the rubber die of a complicated configuration with mixed powder, it compresses using a hydrostatic-pressure press machine, and fabricates in a complicated configuration. As for the compression-moulding-pressure force, it is desirable to make it become the planar pressure of 1MPa-1GPa. When a pressure is smaller than 1MPa, since sufficient mechanical strength is not given, there is a possibility that a Plastic solid cannot maintain the configuration. On the other hand, if a pressure is larger than 1GPa, the facility beyond the need may be needed for shaping, and excessive cost may start.

[0109] The Plastic solid which consists of a sintered compact with high reinforcement can also be created by on the other hand sinking in or applying an above-mentioned diaryl ethene compound to the sintered compact which fabricated, calcinated and obtained illuminant powder. In this case, after fully mixing and pressing an above-mentioned binder the emitter powder adjusted to an above-mentioned grain size, and if needed, an above-mentioned diaryl ethene compound is infiltrated into the interior of the sintered compact of the porosity which calcinated the Plastic solid on the baking conditions suitable for the class of emitter, and applied the above-mentioned diaryl ethene compound to the front face of the obtained precise sintered compact, or was acquired. In case [ spreading and ] it sinks in, it carries out, after making a \*\*\*\*\* solvent dissolve or distribute an above-mentioned diaryl ethene compound. Moreover, the baking conditions suitable for the class of emitter have the desirable conditions near the burning temperature adopted in case emitter powder is compounded, the holding time, and an ambient atmosphere. The class of an emitter presentation and luminescence ion adjusts 500-1900 degrees C and the holding time, and a desirable burning-temperature region adjusts an ambient atmosphere to an oxidizing atmosphere, reducing atmosphere, a sulfuration ambient atmosphere, etc. for 10 minutes to 48 hours.

[0110] In this way, the Plastic solid fabricated by desired configurations, such as the shape of a film, a cylinder, and tabular, can be used as a color dosimeter as it is. If the created Plastic solid is exposed to a radiation, the color tone of a Plastic solid will change according to the dosage of a radiation. The dosage of a radiation can be estimated by measuring this absorption, transparency, or a reflectance spectrum, and



measuring the variation of an absorbance, permeability, or a reflection factor.

[0111] (2-4) The layered product which is one mode of the photochromic ingredient of layered product this invention is characterized by having a layer containing an above-mentioned diaryl ethene compound, and a layer containing an emitter at least.

[0112] Here, although the example of the lamination of the layered product which is one mode of the photochromic ingredient of this invention is explained using drawing 1 and drawing 2, of course, it is not limited to these. In addition, each of drawing 1 and drawing 2 is the sectional views showing the example of the lamination of a layered product typically.

[0113] In the example of lamination shown in drawing 1, the luminous layer 2 containing an above-mentioned illuminant is formed on a base material 1, the photochromic layer 3 containing a further above-mentioned diaryl ethene compound is formed on this luminous layer 2, and a layered product 10 is created. Moreover, two layered products 10 created in this way are prepared, the field of each base material 1 is opposed mutually, two layered products 10 are stuck, and it pastes up, and is good also as one layered product (not shown).

[0114] base material 1' independently prepared while creating the layered product of lamination called a base material 1, a luminous layer 2, and the photochromic layer 3 like the example shown in drawing 1 in the example of lamination shown in drawing 2 -- luminous layer 2' is prepared further upwards, and another layered product is created. The former photochromic layer 3 and latter luminous layer 2' are opposed mutually, these two layered products are stuck, it pastes up, and the new layered product 11 is created.

[0115] The quality of the material of a base material 1 and 1' will not be especially limited, if the stability of the configuration of the photochromic layer 3 cannot be secured to a luminous layer 2 and 2' list and the meaning of the color dosimeter of this invention is not spoiled. Specifically, what fabricated resin, such as polyester, such as cellulose acetate, cellulose propionate, a cellulose acetate butyrate, and polyethylene terephthalate, polystyrene, polymethylmethacrylate, a polyamide, polyimide, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, and a polycarbonate, in the shape of a film, a baryta paper, resin coat paper, the usual paper, an aluminium alloy foil, etc. are mentioned. When using materials, such as a resin film and paper, light reflex nature matter, such as light absorption matter, such as carbon black, and a titanium dioxide, a calcium carbonate, is directly scoured for these materials, and may be made to mix in them beforehand also in these.

[0116] a luminous layer 2 and 2' -- a suitable quantity of an emitter -- a binder -- mixing -- this -- an organic solvent -- adding -- the emitter coating liquid of suitable viscosity -- preparing -- this coating liquid -- a knife coating machine, a roll coater, etc. -- a base material 1 or 1' -- it applies upwards and creates by making it dry. Moreover, plasticizers, such as dispersants, such as a phthalic acid and stearin acid, and triphenyl phosphate, a diethyl phthalate, may be added to this emitter coating liquid if needed. A binder will not be especially limited, if generally known as a binder of an emitter. concrete -- nitrocellulose, cellulose acetate, ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, and a line -- the poly saccharides, such as polyester, polyvinyl acetate, a vinylidene-chloride-vinyl chloride copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, poly alkyl-(meta) acrylate, a polycarbonate, polyurethane, cellulose acetate butylate, polyvinyl alcohol, gelatin, and a dextrin, gum arabic, etc. are mentioned. Moreover, an organic solvent will not be especially limited, if an emitter is distributed. For example, aromatic series system solvents, such as ester solvent, such as ketone solvent, such as ether system solvents, such as alcoholic solvent, such as ethanol, and the methylethyl ether, and a methyl ethyl ketone, butyl acetate, and ethyl acetate, and a xylene, etc. are mentioned. Generally as final weight of the emitter applied on a base material 1 or 1', 30 - 200 mg/cm<sup>2</sup> is desirable. When there is an inclination for the sensibility of a dosimeter to fall in order for the susceptibility over a radiation to fall if spreading weight is less than 30 mg/cm<sup>2</sup> and it exceeds 200 mg/cm<sup>2</sup> conversely, since the susceptibility over a radiation is saturated, there is a possibility that improvement in the sensibility of a dosimeter may be reaching the ceiling.

[0117] If needed, the photochromic layer 3 dissolves a diaryl ethene compound in an organic solvent with base resin etc., and creates it by processing it in the shape of a film using well-known techniques, such as the cast method and a spin coat method. When using base resin, this base resin will not be especially limited, if a diaryl ethene compound is dissolved or distributed. Specifically, each base resin mentioned by the term of resin (2-2) constituents, such as polystyrene resin and polycarbonates, is mentioned. As a content of a diaryl ethene compound, 0.1 - 50 weight section is desirable to the base resin 100 weight section. An organic solvent will not be especially limited, if a diaryl ethene compound is dissolved or distributed and base resin is dissolved. what was specifically mentioned by the term of resin (2-2) constituents, such as toluene and THF, -- any -- although -- it is mentioned. Moreover, a diaryl ethene compound may be directly scoured to base resin, it may be crowded, a well-known technique may be used conventionally [, such as an

extrusion-molding method and an injection molding method, ], and you may create by processing it in the shape of a film. As thickness of a layer, the range of 0.01-10mm is desirable.

[0118] In addition, between a base material 1, 1' and a luminous layer 2, or 2', a light reflex layer, a light absorption layer, or a metallic foil layer may be prepared if needed. in this case -- beforehand -- a base material 1 or 1' -- a luminous layer 2 or 2' is formed by preparing the light reflex layer, the light absorption layer, or the metallic foil layer upwards, applying said emitter coating liquid and drying on this.

[0119] Moreover, a protective coat may be formed in the field which touches a luminous layer 2 or the photochromic layer 3 of 2' if needed. A protective coat Cellulosics, such as cellulose acetate, a nitrocellulose, and cellulose acetate butylate, A polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, and vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, A polycarbonate, a polyvinyl butyral, polymethylmethacrylate, By dissolving resin, such as a polyvinyl formal and polyurethane, in a solvent, preparing the protective coat coating liquid of suitable viscosity, and applying and drying on the luminous layer 2 which formed this previously, or 2' Or it forms by laminating bright films, such as the protective coat fabricated beforehand, for example, polyethylene terephthalate, polyethylene, a polyvinylidene chloride, and a polyamide, on the luminous layer 2 formed previously or 2'.

[0120] In addition, it is also possible to manufacture by the approach a luminous layer 2 or 2' differs from the manufacture approach mentioned above in this case. namely, this after forming the protective coat on the smooth support substrate beforehand and forming a luminous layer 2 or 2' on it -- a protective coat -- from this support substrate -- exfoliating -- a base material 1 or 1' -- it imprints upwards. In the case of the lamination shown in drawing 2 , even if the emitter used for a luminous layer 2 and 2' is the same, they may differ.

[0121] Moreover, in the lamination shown in drawing 2 , in order to enable it to check by looking and measure discoloration of the photochromic layer 3 accompanying radiation exposure from the outside of a layered product 11, it is desirable to use the transparent and colorless quality of the material at least for one side among a base material 1 and 1'. In that case, it is desirable to deal with the ultraviolet-rays prevention later mentioned to this transparence base material.

[0122] As mentioned above, the lamination of the layered products 10 and 11 explained using drawing 1 and drawing 2 each class (the illustrated base material 1 and 1' --) which did not pass for a strictly desirable example in addition which was mentioned above Countless lamination is theoretically possible a luminous layer 2, 2', and by in addition to the photochromic layer 3, carrying out the laminating of a light reflex layer, a light absorption layer, a metallic foil layer, the protective layer, etc. in the combination and sequence of arbitration, and adding a new layer depending on the case.

[0123] In this way, the created layered products 10 and 11 can be fabricated remaining as it is or if needed, and it can use as a color dosimeter. If the created layered products 10 and 11 are exposed to a radiation, a color tone will change according to the dosage of a radiation. The dosage of a radiation can be estimated by measuring this absorption, transparency, or a reflectance spectrum, and measuring the variation of an absorbance, permeability, or a reflection factor visually mechanically.

[0124] In addition, between each class of the layered products 10 and 11 mentioned above cannot be pasted up, but each class can also be constituted disengageable. concrete -- drawing 2 -- lamination -- setting -- a luminous layer -- two -- two -- ' -- photochromic one -- a layer -- three -- between -- not pasting up -- a \*\* -- constituting -- if -- a layered product -- 11 -- a base material -- one -- and -- a luminous layer -- two -- from - - becoming -- a part -- a base material -- one -- ' -- and -- a luminous layer -- two -- ' -- from -- becoming -- a part -- photochromic one -- a layer -- three -- from -- becoming -- a part -- being separable -- \*\*\*\*\* .

Since there is no need of measuring from the outside the discoloration condition of the configuration which takes out only the part which consists of a photochromic layer 3, and measures a discoloration condition, then the photochromic layer 3 which exists in the center of a layered product 11 after exposing all of these parts to a radiation, where a laminating is carried out, it becomes possible to be able to constitute sufficiently thickly a base material 1, 1', and a luminous layer 2 and 2', as a result to raise the detection sensitivity of a radiation more.

[0125] in addition, the operative condition of the photochromic ingredient of this invention mentioned above -- while like, the constituent with which the energy transfer or the electronic transition from the illuminant excited by the radiation to a diaryl ethene compound is represented by - (2-1) (2-3) from an easy point is desirable, and from the ease of the handling when considering as the ease and color dosimeter of manufacture, a resin (2-2) constituent or (2-3) a Plastic solid is desirable. A resin (2-2) constituent is the most desirable.

[0126] The photochromic ingredient of this invention may be made to contain an ultraviolet ray absorbent

further. You may make it contain as one component of this constituent in the case of the constituent with which a photochromic ingredient is represented by aforementioned (2-1) - (2-3), and, specifically, an ultraviolet-rays cut layer may be prepared in the front face of the color dosimeter formed using this constituent. Moreover, when a photochromic ingredient is a layered product, an ultraviolet ray absorbent may be made to contain in which layer which constitutes this layered product, and the laminating of the ultraviolet-rays cut layer may be further carried out to the radiation incidence side for the detection in a layered product.

[0127] As for an ultraviolet-rays cut layer, what cuts light with a wavelength of 10-450nm is desirable. In addition, in this invention, it means making preferably into 3% or less light transmittance of the this wavelength field "cuts" light with a wavelength of 10-450nm 5% or less.

[0128] By preparing such a layer or making an ultraviolet ray absorbent contain, it is prevented that a compound reacts by the ultraviolet rays included in ambient light etc. in addition to the reaction by the ionizing radiation which should be detected, and the precision of dosage detection improves.

[0129] In order to absorb with a wavelength [ the wavelength of 380nm - wavelength of about 450nm ] which are contained in ambient light light, it is desirable to use together the coloring matter which has absorption in this wavelength field, i.e., yellow coloring matter. although there is especially no limit in such coloring matter -- for example, the product made from ORIENT Chemical industry -- OILYELLOW 3G and Neptune by BASF A.G. (TM) Gelb 075 and product made from BAYEL LTD MACROLEX YELLOW 6G etc. are mentioned. As for these coloring matter, it is desirable to the organic solvent from the use gestalt, or resin that they are concordance and cone dissolved resin.

[0130] In order to prevent the effect on the dosage detection precision by ambient light, and performance degradation, some light of the wavelength field exceeding the wavelength of 450nm may also be cut. However, in order that this layer may color by cutting the light of a light wavelength field, there is a possibility of being hard that it may come to distinguish the color change for a display in a color dosimeter. It is desirable to prepare the layer which cuts more preferably the light which is the wavelength of 230-420nm in which the maximum absorption wavelength of a ring breakage object exists about many diaryl ethene system photochromic compounds.

[0131] What is necessary is for there to be especially no limit in the formation approach of an ultraviolet-rays cut layer, and just to form suitably according to the gestalt of a color dosimeter. For example, the film which may form in a color dosimeter front face by applying, drying and stiffening the constituent containing a well-known ultraviolet ray absorbent, and contains an ultraviolet ray absorbent beforehand may be formed, and this may be stuck on a dosimeter front face.

[0132] As the ultraviolet ray absorbent which an ultraviolet-rays cut layer is made to contain, and an ultraviolet ray absorbent made to contain in the constituent which is one gestalt of the photochromic ingredient of this invention, well-known compounds, such as a benzophenone system, a benzotriazol system, and an aryl ester system, are mentioned.

[0133] concrete -- for example, the BASF A.G. make -- the product made from UVINUL D-49, Kemisorb [ by UVINUL D-50; Chemiprokasei ]1011, and Kemisorb1001; ADEKA AGASU Chemistry -- MARK LA-51 and Sumisorb250 by MARKLA-31; Sumitomo Chemical Co., Ltd. -- UVAb; Takemoto Fats-and-oils company101; tiba special tee Sandouvor3206 of the product Tinuvin213, Tinuvin327, and Tinuvin1577 made from KEMIKARUZU and Sandoz etc. is raised.

[0134] As the formation approach of an ultraviolet-rays cut layer, it is marketing or the method of sticking the ultraviolet-rays cut film formed beforehand is also mentioned.

[0135] As an ultraviolet-rays cut film, the film which applied, or scoured and was crowded in the polyimide film or the ultraviolet ray absorbent is raised. For example, Scotchtint by UVGard[ by Fuji Photo Film / Co., Ltd. / Co., Ltd. ];3 M company (TM) The super layers SCLARL150, SCLARL400, SCLARL600, and ULTRA600, MUSHIKU rear Eco RE80CLIS; the ultraviolet-rays cut film of marketing, such as the halo window-TK clearance by the Mitsubishi Chemical Polyester film company and BZA-50K, can be used.

[0136] Moreover, an ultraviolet-rays cut film can also be suitably made by itself. A film is created by the well-known approach using binder resin and the constituent which added the oil solubility coloring matter (the above-mentioned yellow coloring matter) other than the ultraviolet ray absorbent of the above-mentioned publication suitably, and was obtained. It can create by applying this constituent after dissolving in a suitable solvent using well-known approaches, such as a bar coating machine and a die coating machine. Or oil solubility coloring matter is mixed suitably, and heat is applied, and it scours and is crowded to resin, and can do by binder resin, the ultraviolet ray absorbent, and processing it in the shape of a film with well-known techniques, such as an extrusion-molding machine. As binder resin, a polymethyl

methacrylate, polystyrene, a polycarbonate, polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, etc. are raised. As a content of an ultraviolet ray absorbent, 1 - 30% of the weight of solid content is desirable.

[0137] What is necessary is just to choose oil solubility coloring matter from a commercial thing suitably including the compound mentioned above as yellow coloring matter. As an addition of this coloring matter, 0.01 - 20% of the weight of solid content is desirable.

[0138] If binder resin, an ultraviolet ray absorbent, oil solubility coloring matter, etc. are dissolved as a solvent, it is good anything. For example, propylene glycol system solvents, such as ketone solvent, such as aromatic series system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, and toluene, and a methyl ethyl ketone, methyl amyl ketone, and propylene-glycol-monomethyl-ether-2-acetate, etc. are raised.

[0139] The thickness of an ultraviolet-rays cut film has the desirable range of 0.01 micrometers - about 500 micrometers.

[0140] Two or more kinds may use an ultraviolet ray absorbent and said yellow coloring matter, respectively, mixing. By using two or more kinds together, since the beam of light of the larger range is efficiently absorbable, it is desirable.

[0141] When the photochromic ingredient of this invention is the constituent represented by aforementioned (2-1) - (2-3), an ultraviolet ray absorbent may be made to contain in this constituent as mentioned above. The compound described above as this ultraviolet ray absorbent as what is contained in an ultraviolet-rays cut layer, and the same compound are mentioned.

[0142] As a degradation prevention means by ultraviolet rays in the color dosimeter of this invention, the method of preparing an ultraviolet-rays cut layer is more desirable.

[0143] As (2-1) explained the color dosimeter of this invention, what enclosed a solution or dispersion liquid with the cel, the thing which fabricated in the configuration of a request of the resin constituent which explained by (2-2), the thing which fabricated the Plastic solid which explained by (2-3) in the desired configuration, or (2-4) a layered product is mentioned. Especially, from a viewpoint of the use to medical supplies, such as blood for transfusion, the thing of the shape of the shape of a tag using these and a seal is desirable.

[0144] A cel, a moldings, etc. containing these photochromic ingredient are specifically stuck all over some of shape of a film, and tabular base materials, this base material is formed in the shape of a tag, and the approach of using by connecting to the blood bag for transfusion or a medical-application instrument is mentioned. A photochromic ingredient may be inserted between the base materials of two sheets, and this may be formed in the shape of a tag. Moreover, the supporters of a layered product (2-4) are formed in the shape of a tag, and the approach of using it similarly, connecting to a blood bag or a medical-application instrument is mentioned. What is necessary is for there to be especially no limit in the approach of tying up, and just to choose it as it suitably according to a blood bag or the configuration of medical-application anxiety.

[0145] as a seal-like color dosimeter -- the same -- some or the whole surface of a base material -- a photochromic ingredient -- since -- after preparing the becoming layer, or sticking a photochromic ingredient \*\*\*\* cel and a moldings and forming an adhesives layer or a binder layer in a rear face, the approach of sticking and using this for a blood bag or a medical-application instrument is mentioned.

[0146] A photochromic ingredient may be inserted between the base materials of two sheets, and this may be formed in the shape of a seal. Moreover (2-4), an adhesives layer or a binder layer may be prepared in the rear face of the supporters of a layered product itself, and you may make it the shape of a seal. An adhesives layer and a binder layer may be formed by applying adhesives and a binder, and may use a commercial double-sided tape etc.

[0147] Each of drawing 4 (I) - (III) is drawings showing the example of the color dosimeter of the shape of a seal which used the photochromic ingredient of this invention. (I) In each of -(III), (a) is the front view of a color dosimeter and (b) is a sectional view.

[0148] The color dosimeter shown in drawing 4 (I) pastes up the photochromic ingredient 4 by \*\*\*\* between the protection-from-light nature base material 5 and transparence base material 5' of ultraviolet absorption nature, and is constituted. Moreover, an adhesives layer or a double-sided tape 6 is formed in the field which touches the photochromic ingredient 4 of the protection-from-light nature base material 5, and the field of the opposite side, and a this top is covered and protected with a releasing paper 7. At the time of use of a color dosimeter, a releasing paper 7 is exfoliated, an adhesives layer or a double-sided tape 6 is exposed, and it is used at it, sticking on the part of requests, such as clothes and goods.

[0149] Instead of using transparence base material 5' of the ultraviolet absorption nature of drawing 4 (I), by

pasting up the bright film 8 of ultraviolet absorption nature on the protection-from-light nature base material 5 from on the photochromic ingredient 4, the color dosimeter shown in drawing 4 (II) covers the photochromic ingredient 4, and is fixing it to the protection-from-light nature base material 5. The surface section of the protection-from-light nature base material 5 which the bright film 8 of ultraviolet absorption nature has not pasted up is applicable to entry of need matters, such as time and an identifier.

[0150] In the configuration of drawing 4 (II), from the bright film 8 of ultraviolet absorption nature, the color dosimeter shown in drawing 4 (III) pastes up the protection-from-light nature base material 5 further, and attains strengthening. The area pellucida 9 containing opening or an ultraviolet ray absorbent is formed in the part located on the photochromic ingredient 4 of the protection-from-light nature base material 5, and the visibility at the time of contamination is raised to it.

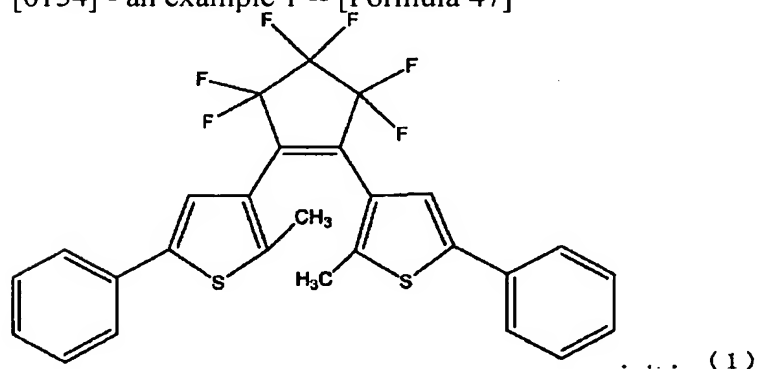
[0151] Drawing 5 shows the example of a tag-like color dosimeter. The tag-like color dosimeter 20 and 20' which were able to form the photochromic ingredient 4 of this invention turn up and attach a part in a part for the carrying handle of a blood bag 30, or attach it using (a sign 20), a string, etc. (sign 20'), or they are constituted so that it can carry out.

[0152] Of course, the color dosimeter using the photochromic ingredient of this invention can be constituted as various gestalten in the range which is limited to neither the gestalt illustrated to above-mentioned drawing 4 and above-mentioned drawing 5, nor the gestalt explained using these drawings, and does not deviate from the meaning of this invention.

[0153]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

[0154] - an example 1 -- [Formula 47]



[0155] The above-mentioned diaryl ethene compound (photochromic compound.) The quantum yield of ring opening reaction is  $1.3 \times 10^{-2}$  (1). 0.02 g and 0.2g of polystyrene resin were dissolved in toluene 0.51g, and after adding and agitating 11O190.1g of CeMgAl(s) as an ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter), the white film of 0.5mm of thickness was created by the cast method. 100Gy irradiated the gamma ray by having made 60Co into the line source to the created film, and the absorption spectrum of the visible region before and behind an exposure was measured. In measurement, change of the absorbance in the wavelength of 600nm which is the maximum absorption wavelength of a compound (1) was measured using "Shimadzu automatic spectrophotometer UV-3100PC" (Shimadzu Make). A result is shown in Table 1.

[0156] - The ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter) CeMgAl 11O19 of example 2 example 1 was changed to SrB4O7:Eu2+, and also it experimented on the same conditions as an example 1. It is shown in Table 1 which mentions a result later.

[0157] - On the base material which added example 3 ultraviolet luminescence fluorescent substance (illuminant) CeMgAl 11O19 4g and polyvinyl-butyril 0.5g to ethanol 5ml, and formed aluminum foil as a reflecting plate on transparent polyethylene terephthalate after churning, the bar coating-machine method was used, spreading membrane formation was performed, and the luminous layer with a thickness of 0.1mm was formed. Furthermore, on it, the cast of 0.2g of polystyrene resin and the thing which dissolved the above-mentioned compound (1) (photochromic compound) 0.02g in toluene was carried out, and the photochromic layer with a thickness of 0.3mm was formed. 100Gy irradiated the gamma ray by having made 60Co into the line source to the created film, and the absorption spectrum in the visible region of the photochromic layer before and behind an exposure was measured. It is shown in Table 1 which mentions absorbance change with a wavelength [ before and behind the exposure of a gamma ray ] of 600nm later.

[0158] - The ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter) CeMgAl 11O19 of example of

comparison 1 example 1 was removed, and also the film was created on the same conditions as an example 1, and the same experiment as an example 1 was conducted. A result is shown in Table 1.

[0159] - The ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter) CeMgAl 11O19 of example of comparison 2 example 1 was changed to HfO2, and also the film was created on the same conditions as an example 1, and the same experiment as an example 1 was conducted. A result is shown in Table 1.

[0160] - The ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter) CeMgAl 11O19 of example of comparison 3 example 1 was changed to Bi 2O3, and also the film was created on the same conditions as an example 1, and the same experiment as an example 1 was conducted. A result is shown in Table 1.

[0161] - The luminous layer containing the ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter) CeMgAl 11O19 of example of comparison 4 example 3 was removed, and also the film was created on the same conditions as an example 3, and the same experiment as an example 1 was conducted. A result is shown in Table 1.

[0162] - The film was created by the cast method like the example 1 except having changed into four to six or less example, and the fluorescent substance which shows CeMgAl 11O19 in Table 1 respectively. About these, the absorbance change in the wavelength of 600nm before and behind gamma irradiation was measured like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0163]

[Table 1]

	フォトクロミック化合物	発光体 (発光波長/nm)	照射光 (強度)	フォトクロミック材料の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長600nmにおける吸光度変化量: (a)	比較例1における(a)に対する、吸光度変化量の相対値*1
実施例1	化合物 (1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.15	6
実施例2	化合物 (1)	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> (369nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.038	1.4
実施例3	化合物 (1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-4) 積層体	0.5	0.07	2.8*
実施例4	化合物 (1)	ZnS:Ag (450nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.4
実施例5	化合物 (1)	CaWO <sub>4</sub> (425nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.097	3.9
実施例6	化合物 (1)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385nm)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.4
比較例1	化合物 (1)	なし	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.025	1
比較例2	化合物 (1)	HfO <sub>2</sub> (蛍光発光しない)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.008	0.32
比較例3	化合物 (1)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (蛍光発光しない)	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.0019	0.08
比較例4	化合物 (1)	なし	γ線 (60Co) (100Gy)	(2-4) 積層体	0.5	0.025	1

\*1: 実施例3のみ、比較例4に対する相対値

[0164] In Table 1, it is thought that the detection sensitivity of a radiation (gamma ray) is high, so that the relative value (rightmost column) of absorbance variation is large. Since the relative value of the absorbance variation of the film (examples 1-6) containing the photochromic ingredient of this invention is larger than the relative value of the absorbance variation of the film (examples 1-4 of a comparison) which does not contain the photochromic ingredient of this invention, the film containing the photochromic ingredient of this invention is understood that the detection sensitivity of a radiation is high.

[0165] Next, absorbance change of the sample by X-ray irradiation was investigated.

- To the sample created in the example 7 example 1, it is a product made from SOFTEX. When soft-X-ray irradiation equipment "SOFTEX M-80W a \*\* type" (50kV, 4mA) was used and the 45Gy X-ray was irradiated, the sample discolored blue. About the absorption spectrum of the sample before and behind an exposure, the absorbance change in the wavelength of 600nm was measured. A result is shown in Table 2.

[0166] - When example 8 fluorescent substance was changed into BaFCl:Eu<sup>2+</sup> from CeMgAl 11O19, and also the sample was created like the example 1 and the X-ray was irradiated like the example 7, the sample discolored blue. About the absorption spectrum of the sample before and behind an exposure, the absorbance change in the wavelength of 600nm was measured. A result is shown in Table 2. In addition, this sample was not discolored also when a 100Gy X-ray was irradiated.

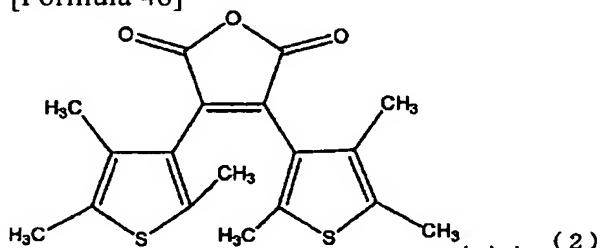
[0167] - The sample was not discolored, when the example of comparison 5 photochromic compound was changed into the following compound (2), and also the sample was created like the example 7 and the X-ray



was irradiated like the example 7. About the absorption spectrum of the sample before and behind an exposure, the absorbance change in the wavelength of 600nm was measured.

[0168]

[Formula 48]



[0169] A result is shown in Table 2. In addition, absorbance change was not seen also when the sample using the above-mentioned compound (2) irradiated a 100Gy X-ray.

[0170] - The X-ray was irradiated like the example 7 to the sample created in the example 1 of example of comparison 6 comparison. About the absorption spectrum of the sample before and behind an exposure, the absorbance change in the wavelength of 600nm was measured. A result is shown in Table 2.

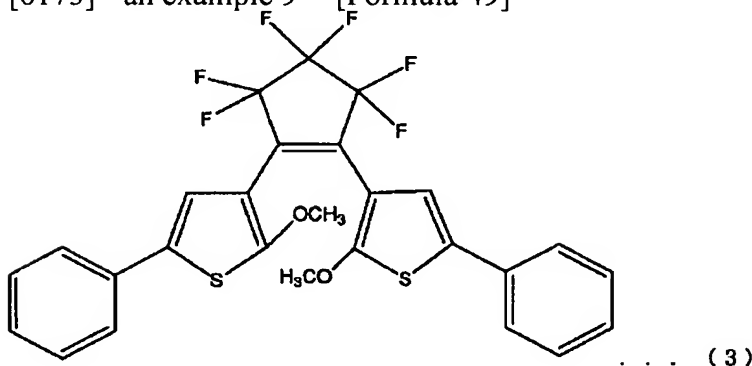
[0171]

[Table 2]

	フォトクロミック化合物	発光体	照射光 (強度)	フォトクロミック材料 の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長600nm における吸光度 変化量: (a)	比較例6における (a) に対する、 吸光度変化量の相 対値
実施例7	化合物(1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.17	7
実施例8	化合物(1)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.8
比較例5	化合物(2)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0	0
比較例6	化合物(1)	なし	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.023	1

[0172] As shown in Table 2, when the diaryl ethene compound shown in a general formula (I) was not used, the X-ray irradiation of the reinforcement of extent used for the blood for transfusion did not usually show discoloration.

[0173] - an example 9 -- [Formula 49]



[0174] The above-mentioned diaryl ethene compound (3) (photochromic compound.) The quantum yield of ring opening reaction dissolved 1.7x10-50.02g and 0.2g of polystyrene resin in toluene 0.51g, and after it added and stirred 2+0.1g of BaFCl:Eu as an ultraviolet luminescence fluorescent substance (emitter), it created the white film of 0.3mm of thickness by the cast method.

[0175] To the created film, using the same X-ray plant as an example 7, 15Gy irradiated the X-ray and the reflectance spectrum of the light wavelength field before and behind an exposure was measured. For measurement, the reflection factor in 645nm which is the maximum absorption wavelength of a compound (3) was measured using integral class attachment "ISR-3100" (Shimadzu Make). A result is shown in Table 3.

[0176] - Except not using BaFCl:Eu<sup>2+</sup> which is example of comparison 7 fluorescent substance, the white

film was created like the example 9 and change of the reflection factor in the wavelength of 645nm was measured. A result is shown in the lower table 3.

[0177]

[Table 3]

	フォトクロミック化合物	発光体	照射光 (強度)	フォトクロミック材料 の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長 645 nm における反射率 変化量 : (b)	比較例 7 における (b) に対する、 反射率変化量の相 対値
実施例 9	化合物 (3)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385 nm)	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.3	0.51	7
比較例 7	化合物 (3)	なし	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.3	0.07	4.8

[0178]

[Effect of the Invention] By using the emitter which emits the light of the wavelength range which combines with the diaryl ethene compound converted into a discoloration isomer, absorbs a radiation, and laps with the above-mentioned wavelength range by the optical exposure of specific wavelength according to the photochromic ingredient of this invention, and the color dosimeter using this, the irradiated radiation can be detected efficiently and it becomes possible to measure the dosage by high sensibility.

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

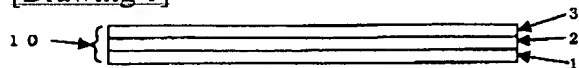
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

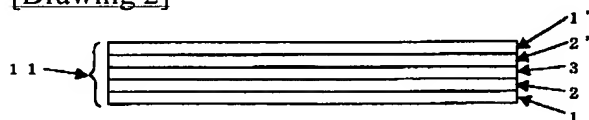
DRAWINGS

---

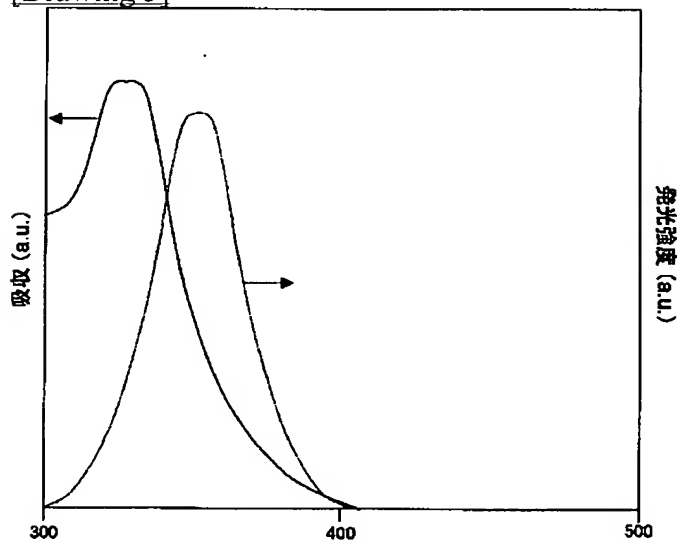
[Drawing 1]



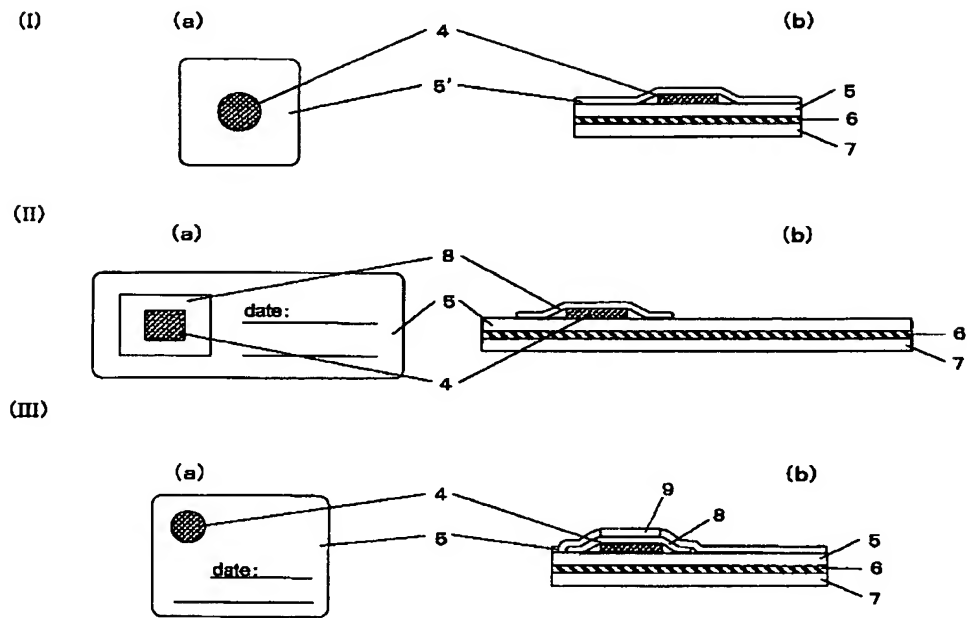
[Drawing 2]



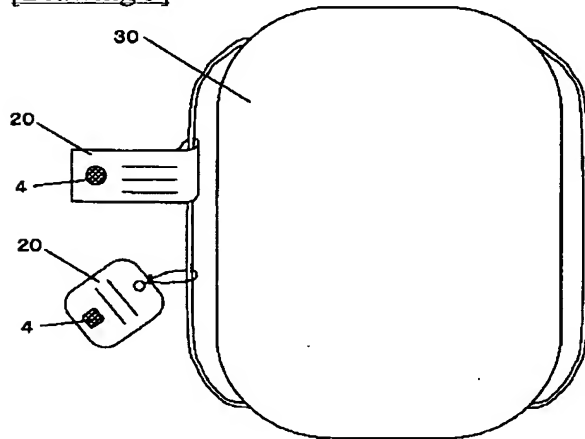
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-64353  
(P2003-64353A)

(43)公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 9/02

識別記号

F I

C 0 9 K 9/02

テマコード\*(参考)

B

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 37 頁)

(21)出願番号 特願2002-165674(P2002-165674)

(22)出願日 平成14年6月6日(2002.6.6)

(31)優先権主張番号 特願2001-181418(P2001-181418)

(32)優先日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 田中 由紀

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72)発明者 木島 直人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74)代理人 100092978

弁理士 真田 有

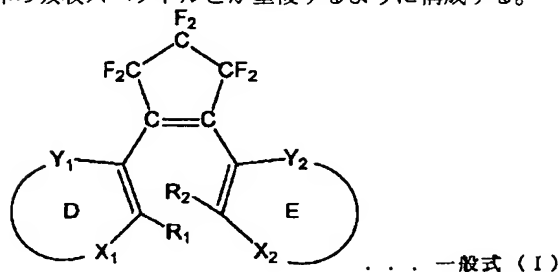
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトクロミック材料及びこれを用いたカラー線量計

(57)【要約】

【課題】 環境に左右されことなく使用でき、保存安定性もよく、且つ低線量でも検出可能な、フォトクロミック化合物を用いた線量計材料を提供する。

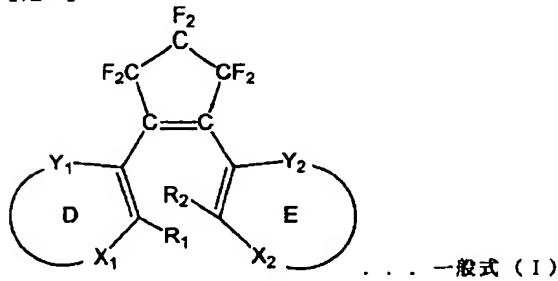
【解決手段】 放射線の照射により発光する発光体と、下記一般式(Ⅰ)で表わされるジアリールエテン化合物とを少なくとも含有させるとともに、該発光体の発光スペクトルと該ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の吸収スペクトルとが重複するように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線の照射により発光する発光体と、下記一般式(1)で表わされるジアリールエテン化合物とを少なくとも含有するとともに、該発光体の発光スペクトルと該ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の吸収スペクトルとが重複していることを特徴とする、フォトクロミック材料。

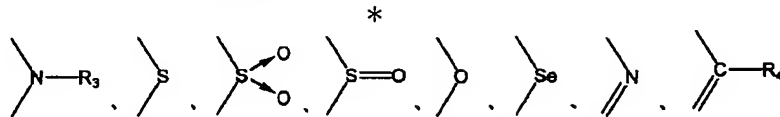
## 【化1】



10

\* (上記一般式(1)において、基R1及び基R2は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。基X1、基X2、基Y1及び基Y2は、各々独立に、

## 【化2】

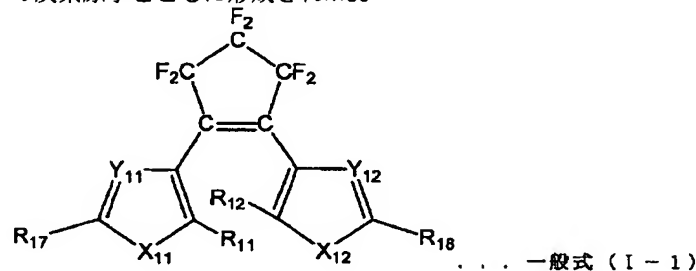


の何れかを表わす。基R3は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基R1は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。環Dは、基X1、基Y1及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わし、環Eは、基X2、基Y2及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成され

※た、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わす。環D及び環Eには更に、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環が縮合していてもよい。

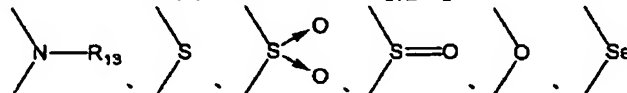
【請求項2】 該ジアリールエテン化合物が、下記一般式(1-1)で表わされることを特徴とする、請求項1記載のフォトクロミック材料。

## 【化3】



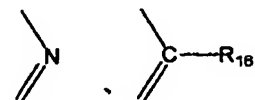
(上記一般式(1-1)において、基R11及び基R12は 40★キシ基を表わす。基X11及び基X12は各々独立に、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコ★

## 【化4】



の何れかを表わし、基Y11及び基Y12は各々独立に、

## 【化5】

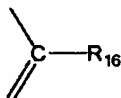


50 の何れかを表わす。基R17及び基R18は各々独立に、水

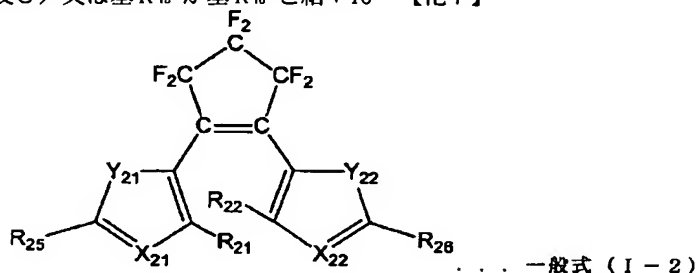
3

素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基 $Y_{11}$ 及び/又は基 $Y_{12}$ が

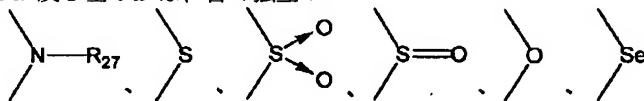
【化6】



である場合には、基 $R_{17}$ 及び/又は基 $R_{18}$ が基 $R_{16}$ と結\*10

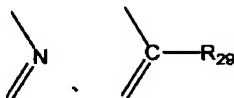


(上記一般式 (I-2) において、基 $R_{21}$ 及び基 $R_{22}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。基 $Y_{21}$ 及び基 $Y_{22}$ は、各々独立に、



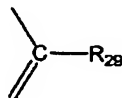
の何れかを表わし、基 $X_{21}$ 及び基 $X_{22}$ は、各々独立に、

【化9】



の何れかを表わす。基 $R_{25}$ 及び基 $R_{26}$ は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基 $X_{21}$ 及び/又は基 $X_{22}$ が

【化10】



である場合には、基 $R_{25}$ 及び/又は基 $R_{26}$ が基 $R_{28}$ と結合して、5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。基 $R_{27}$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基 $R_{28}$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。)

【請求項4】 該ジアリールエテン化合物が熱不可逆性

\* 合して、5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。基 $R_{13}$ は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基 $R_{16}$ は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。)

【請求項3】 該ジアリールエテン化合物が、下記一般式 (I-2) で表わされることを特徴とする、請求項1記載のフォトクロミック材料。

【化7】

20※に、

【化8】

であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載のフォトクロミック材料。

【請求項5】 該ジアリールエテン化合物の開環反応の量子収率が $10^{-3}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載のフォトクロミック材料。

【請求項6】 該発光体が紫外線発光体であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載のフォトクロミック材料。

【請求項7】 該発光体と該ジアリールエテン化合物とを含有する組成物であることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載のフォトクロミック材料。

【請求項8】 該組成物中に更に紫外線吸収剤を含有することを特徴とする、請求項7記載のフォトクロミック材料。

【請求項9】 該発光体を含有する層及び該ジアリールエテン化合物を含有する層を有する積層体であることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載のフォトクロミック材料。

【請求項10】 請求項1～9の何れか一項に記載のフォトクロミック材料を含んで構成されたことを特徴とする、カラー線量計。

【請求項11】 シール状であることを特徴とする、請求項10記載のカラー線量計。

【請求項12】 タグ状であることを特徴とする、請求

項 10 記載のカラー線量計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線量測定に好適に用いられるフォトクロミック材料、及びこれを利用した、放射線量を簡便に測定できるカラー線量計に関する。

【0002】

【従来の技術】X線やガンマ線などの放射線照射処理は、医療用具の滅菌を目的として従来より行なわれているが、近年は、輸血による移植片対宿主病（GVHD）の発病予防のため、輸血用血液に対しても行われている。

【0003】一般に、必要量の放射線が被照射物に照射されたか否かを調べるために、放射線によって不可逆的に変色する物質を含むインジケータを被照射物の間に混在させ、放射線照射後、取り出してその変色により確認する方法が取られている。

【0004】例えば、医療用具の放射線滅菌のインジケータとしては、ロイコ色素などの酸化還元色素とポリ塩化ビニルを用いたものが実用化されている。このインジケータは、放射線量が5000 Gy以上のときに変色する。ところが、輸血用血液への放射線照射量は通常15～50 Gy程度であるため、照射の有無を検知できない。

【0005】特開平2-201440号公報には、15～50 Gyの放射線照射で変色するインジケータとして、塩化カリウムなどのアルカリハライドにカルシウムなどの金属をドープした放射線変色組成物が開示されている。しかし、一般にアルカリ金属のハロゲン化物は水分に弱いことが知られており、水分に接触することの多い医療現場での利用には不利であった。また、変色部分が室内光等の環境光により退色しやすいという欠点があった。

【0006】また、特開平2000-65932号公報には、放射線により電子受容性を示す有機化合物と、呈色性の電子供与性有機化合物からなる線量計が開示されている。しかし、開示されている電子供与性有機物は、一般的に水分や空気中の不純物に影響を受けやすいということが知られているものであり、これを用いた線量計は保存安定性が低いという欠点があった。また、このようなインジケータは消色不能で、再使用できないものが多い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】こうした背景から、放射線感応性を示すとともに取扱が容易なフォトクロミック化合物を、線量計に使用することが提案されている。

【0008】例えば、特開平2-216493号公報には、蛍光を発するシンチレータを含む層とこのシンチレ

ータの発する蛍光に感応して変色するフォトクロミック高分子層とを有する積層体からなる放射線感応表示シートが開示されている。ただ、この文献に記載された2, 4, 5トリメチルチエニルマレイン酸無水物等のマレイン酸無水物系フォトクロミック化合物は、放射線に対する感度が充分でなく、また、マレイン酸無水物部分が水分によって加水分解するために保存安定性が悪いという欠点があった。

【0009】また、特開平11-258348号公報には、熱不可逆性のフォトクロミック化合物を用いた線量計が開示されている。この技術によれば、熱的に安定かつ可逆的なフォトクロミック化合物を使用することで、比較的低線量でも正確に測定できるが、輸血用血液への一般的な照射量である15～50 Gy程度の低線量を測定するにはかなり厚みを増す必要があった。

【0010】本発明は、フォトクロミック化合物を用いた線量計及びその材料であって、環境に左右されることなく使用でき、保存安定性もよく、且つ低線量でも検出可能な線量計及びその材料を提供することを目的とする。

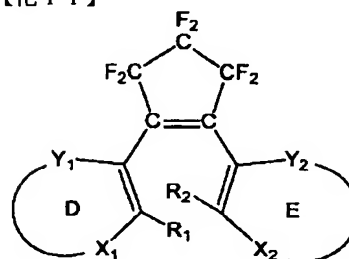
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定の骨格を有するフォトクロミック化合物と無機蛍光体を併せて使用することにより、放射線照射により照射線量を色の变化として表示するインジケータとして好適に使用でき、上述の課題が解決できることを見出して、本発明に至った。

【0012】すなわち、本発明の要旨は、放射線の照射により発光する発光体と、下記一般式（I）で表わされるジアリールエテン化合物とを少なくとも含有するとともに、該発光体の発光スペクトルと該ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の吸収スペクトルとが重複していることを特徴とする、フォトクロミック材料に存する。

【0013】

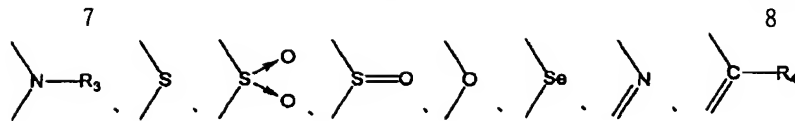
【化11】



... 一般式（I）

【0014】（上記一般式（I）において、基R<sub>1</sub>及び基R<sub>2</sub>は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。基X<sub>1</sub>、基X<sub>2</sub>、基Y<sub>1</sub>及び基Y<sub>2</sub>は、各々独立に、

【化12】



の何れかを表わす。基 $R_3$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。基 $R_4$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。環Dは、基 $X_1$ 、基 $Y_1$ 及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わし、環Eは、基 $X_2$ 、基 $Y_2$ 及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わす。環D及び環Eには更に、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環が縮合していてもよい。) )

【0015】また、本発明の別の要旨は、前記フォトクロミック材料を含んで構成されたことを特徴とする、カラー線量計に存する。

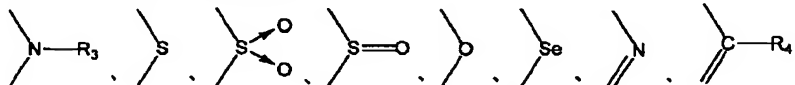
【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

(1) フォトクロミック材料の構成

まず、本発明のフォトクロミック材料は、少なくとも、放射線の照射により発光する発光体と、ジアリールエテン化合物(フォトクロミック化合物)とを有することを特徴としている。

【0017】(1-1) ジアリールエテン化合物



の何れかを表わす。

【0022】基 $R_3$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

【0023】基 $R_4$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

【0024】また、上記一般式(1)において、環Dは、基 $X_1$ 、基 $Y_1$ 及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わす。環Dには更に、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環が縮合していてもよい。

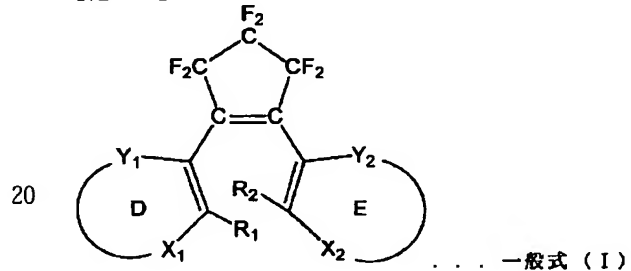
【0025】更に、環Eは、基 $X_2$ 、基 $Y_2$ 及びこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい5員環又は6員環の芳香族環を表わす。環Eには更に、置換されていてもよい5員環又は6員環の

\* 本発明におけるジアリールエテン化合物は、光や放射線の照射によって、光学的性質の異なる2種類の異性体を可逆的に生成する(すなわち、これらの異性体間を相互に可逆的に転換される)、いわゆるフォトクロミック化合物の一種である。

10 【0018】本発明で使用するジアリールエテン化合物は、具体的には、下記一般式(1)で表わされる化合物である。

【0019】

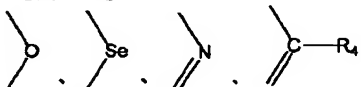
【化13】



【0020】上記一般式(1)において、基 $R_1$ 及び基 $R_2$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。

【0021】基 $X_1$ 、基 $X_2$ 、基 $Y_1$ 及び基 $Y_2$ は、各々独立に、

【化14】



芳香族環が縮合していてもよい。

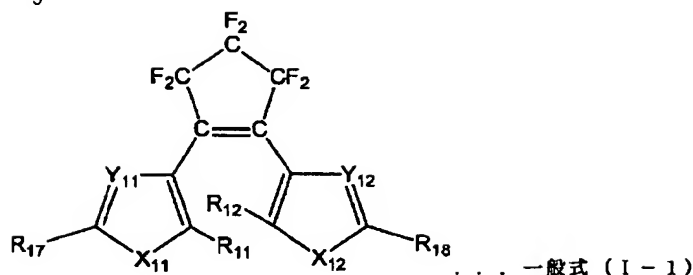
【0026】環D及び環Eが有し得る置換基に特に制限は無いが、好ましくは基 $R_{13}$ 、 $R_{16} \sim R_{18}$ 、 $R_{25} \sim R_{27}$ 及び $R_{28}$ として後述する各基が挙げられる。

【0027】なお、環D又は環Eに対して更に芳香族環が縮合している場合に、この縮合環が更に、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等の置換基を有していてもよい。

【0028】上記一般式(1)で表わされる化合物として、具体的には、下記一般式(1-1)又は(1-2)で表わされる化合物が好ましい。

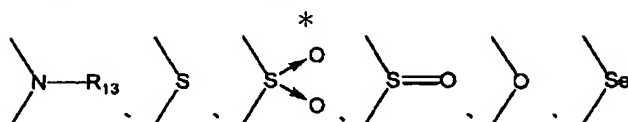
【0029】

【化15】



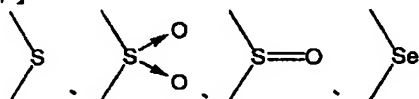
【0030】上記一般式 (I-1) において、基  $R_{11}$  及び基  $R_{12}$  は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。

【化16】



の何れかを表わすが、中でも

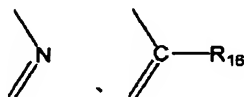
【化17】



が好ましい。

【0032】更に、基  $Y_{11}$  及び基  $Y_{12}$  は各々独立に、

【化18】



の何れかを表わす。

【0033】なお、上記各例示式において、基  $R_{13}$  は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わすが、中でも、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアリール基が好ましい。また、基  $R_{16}$  は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

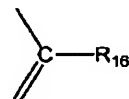
【0034】基  $R_{17}$  及び基  $R_{18}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わ

す。

【0035】基  $R_{17}$  及び基  $R_{18}$  がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシクロアルキル基である場合に、これらの基が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0036】基  $Y_{11}$  及び／又は基  $Y_{12}$  が

【化19】



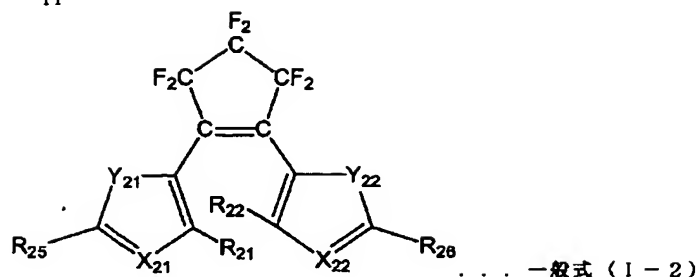
である場合には、基  $R_{17}$  及び／又は基  $R_{18}$  が基  $R_{16}$  と結合して、5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。

【0037】該芳香族環が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0038】

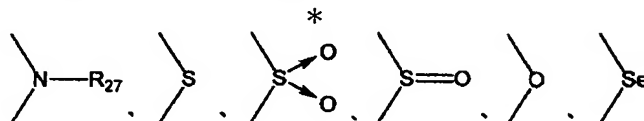
【化20】





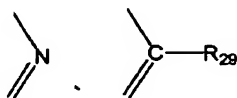
【0039】上記一般式(1-2)において、基R<sub>21</sub>及び基R<sub>22</sub>は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表わす。

10\* 【0040】また、基Y<sub>21</sub>及び基Y<sub>22</sub>は各々独立に、  
【化21】



の何れかを表わす。

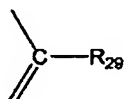
【0041】更に、基X<sub>21</sub>及び基X<sub>22</sub>は各々独立に、  
【化22】



の何れかを表わす。

【0042】また、基R<sub>25</sub>及び基R<sub>26</sub>は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。ここで、基X<sub>21</sub>及び／又は基X<sub>22</sub>が

【化23】



である場合には、基R<sub>25</sub>及び／又は基R<sub>26</sub>が基R<sub>29</sub>と結合して、5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。

【0043】なお、上記各例示式において、基R<sub>27</sub>は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表わすが、中でも、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアリール基が好ましい。また、基R<sub>29</sub>は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシ

クロアルキル基を表わす。

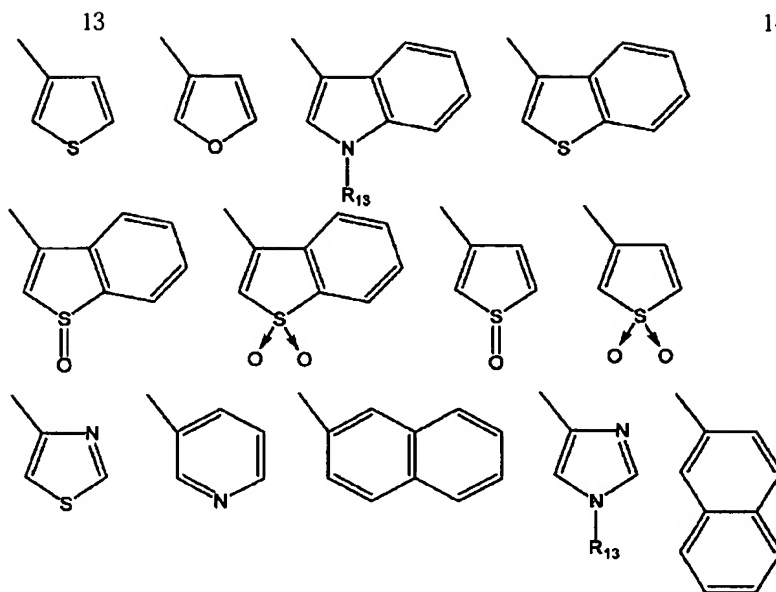
【0044】前記一般式(1-2)において、基R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はシクロアルキル基である場合に、これらの基が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0045】また、基X<sub>21</sub>、X<sub>22</sub>が置換基R<sub>29</sub>を有する炭素原子であって、この置換基R<sub>29</sub>と基R<sub>25</sub>又は基R<sub>26</sub>が結合して5員環又は6員環の芳香環を形成する場合には、該芳香環は、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等の置換基を有していてもよい。

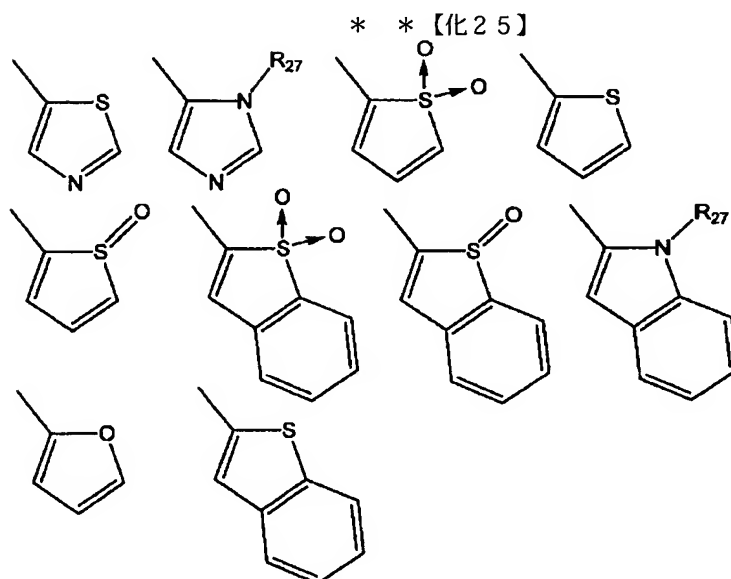
【0046】前記一般式(1-1)及び(1-2)における基R<sub>13</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>27</sub>及びR<sub>29</sub>がアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基である場合に、これらの基が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0047】前記一般式(1)における環D、環Eの具体例を以下に示す。

【化24】



【0048】

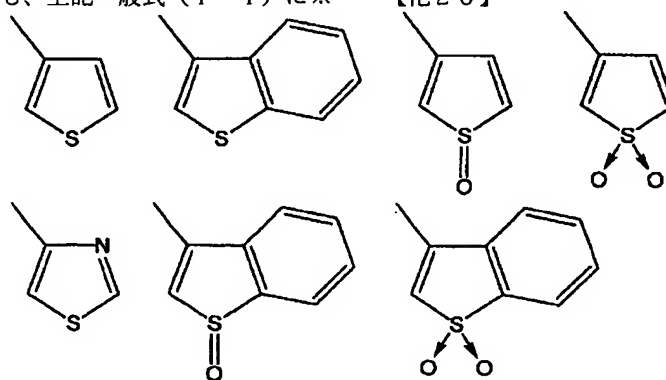


【0049】（上記各例示式において、基 $R_{13}$ は、前記式（I-1）におけるものと同義であり、基 $R_{27}$ は、前記一般式（I-2）におけるものと同義である。）

【0050】これらの中でも、上記一般式（I-1）に※

※における、基 $X_{11}$ 及び基 $Y_{11}$ を含む複素環、並びに基 $X_{12}$ 及び基 $Y_{12}$ を含む複素環としては、次に挙げる置換基が好ましい。

【化26】



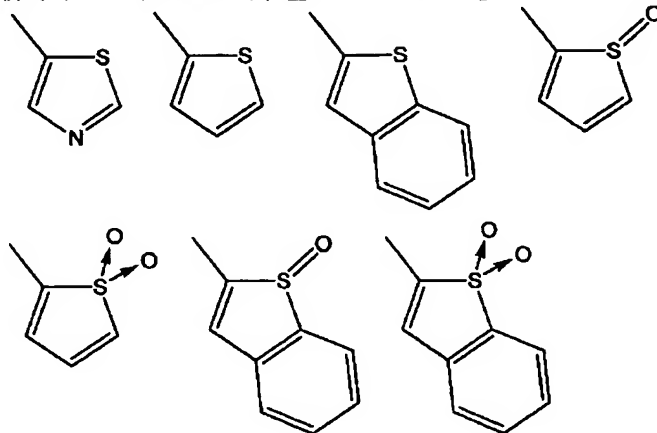
【0051】上記各例示式において、複素環に縮合しているベンゼン環は、基 $R_{17}$ 又は基 $R_{18}$ が基 $R_{15}$ と結合することにより形成された環である。

【0052】また、前記一般式(1-2)における、基\*

\*  $X_{21}$  及び基  $Y_{21}$  を含む複素環、並びに基  $X_{22}$  及び基  $Y_{22}$  を含む複素環としては、次に挙げる置換基が好ましい。

【0053】

【化27】



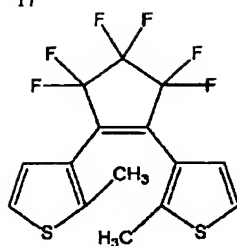
【0054】上記各例示式において、複素環に縮合しているベンゼン環は、基 $R_{25}$ 又は基 $R_{26}$ が基 $R_{29}$ と結合することにより形成された環である。

【0055】前記一般式(1-1)で表わされる化合物

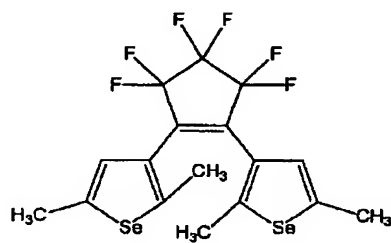
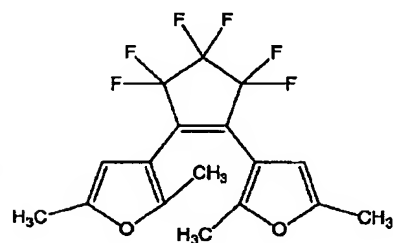
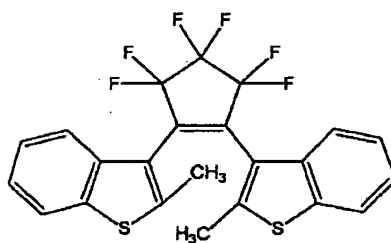
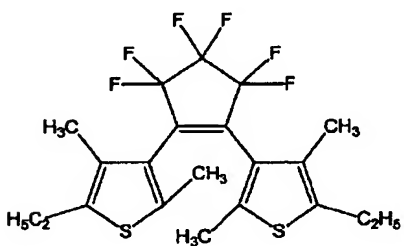
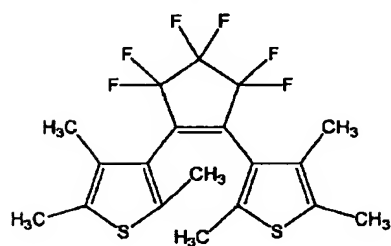
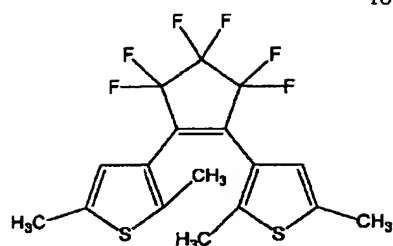
の具体例を以下に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

20 【化28】

17



18



【0056】

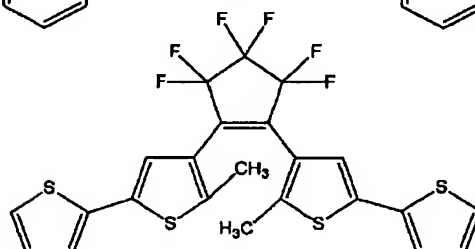
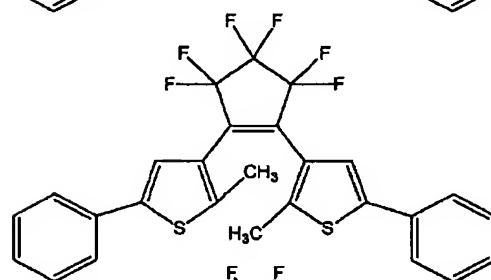
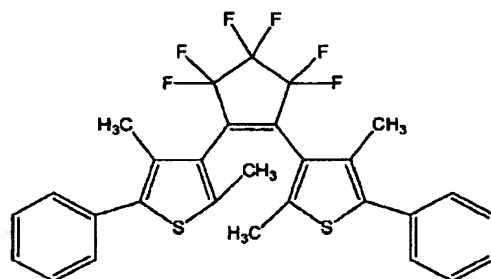
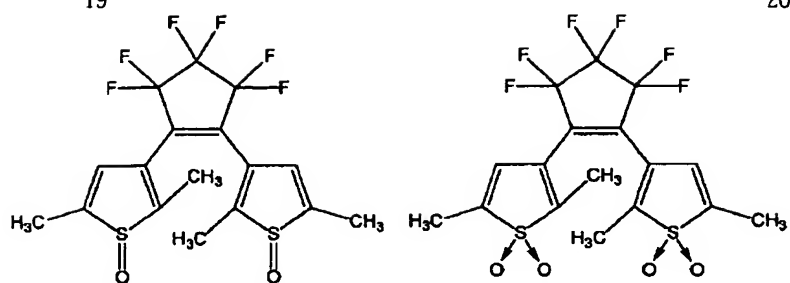
【化29】

(11)

特開 2003-64353

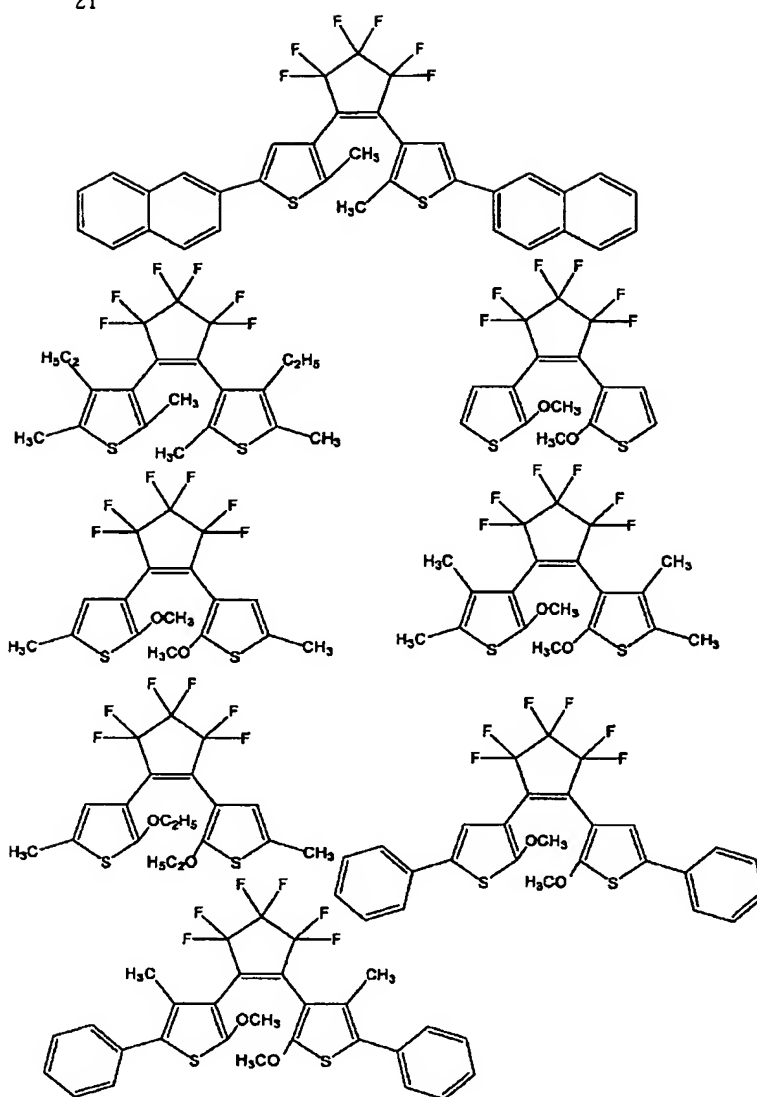
19

20



【0057】

【化30】



【0058】

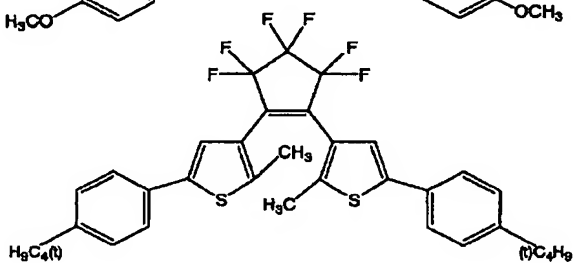
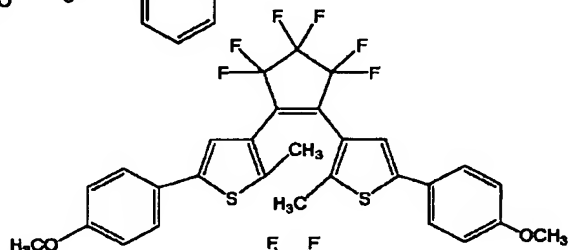
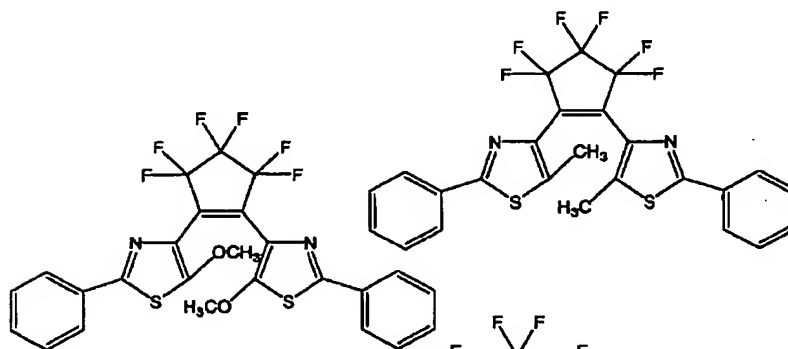
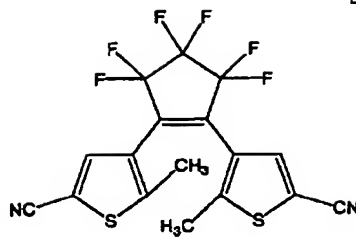
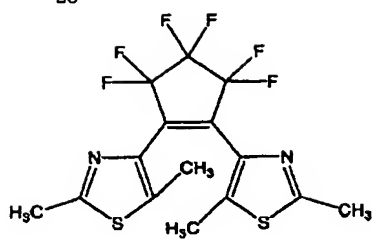
【化31】

(13)

特開2003-64353

23

24



【0059】

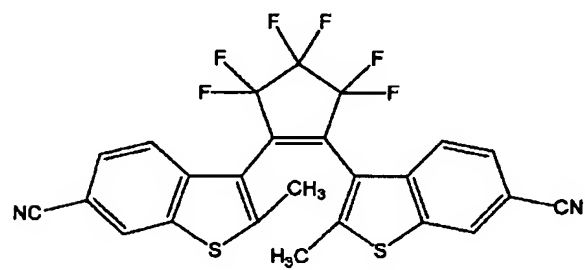
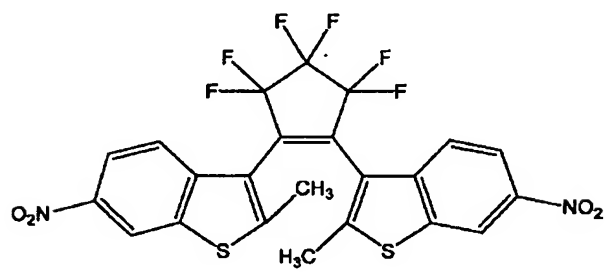
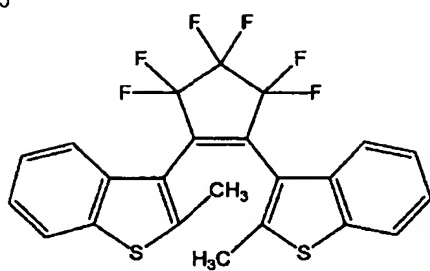
【化32】

(14)

特開 2003-64353

25

26



【0060】

【化33】

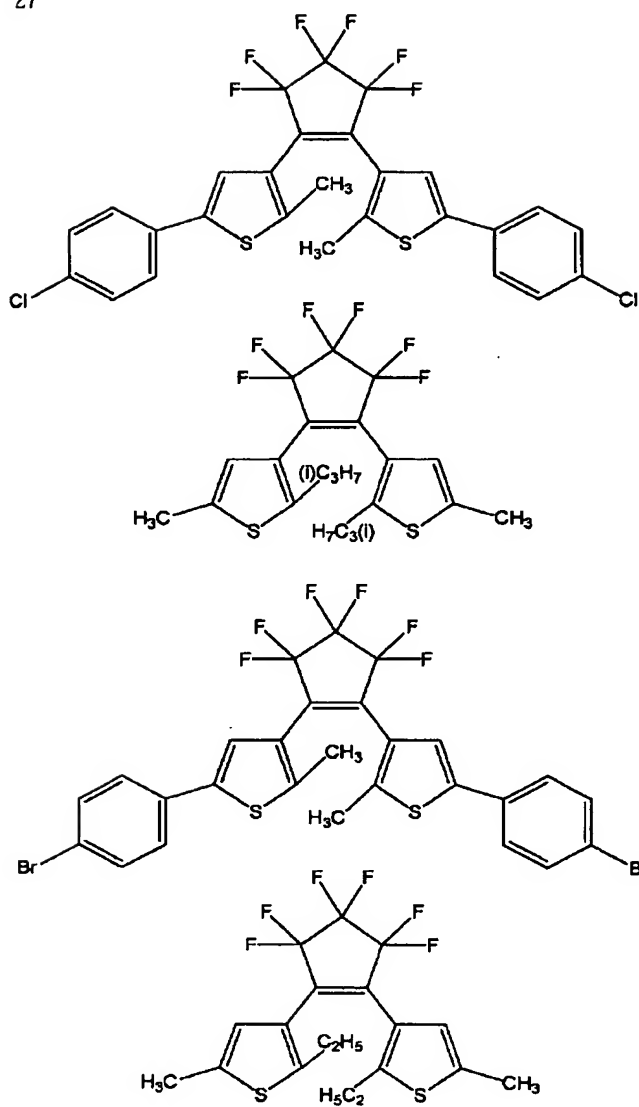


(15)

特開 2003-64353

27

28



【0061】前記一般式(1-2)で表わされる化合物  
の具体例を以下に示す。

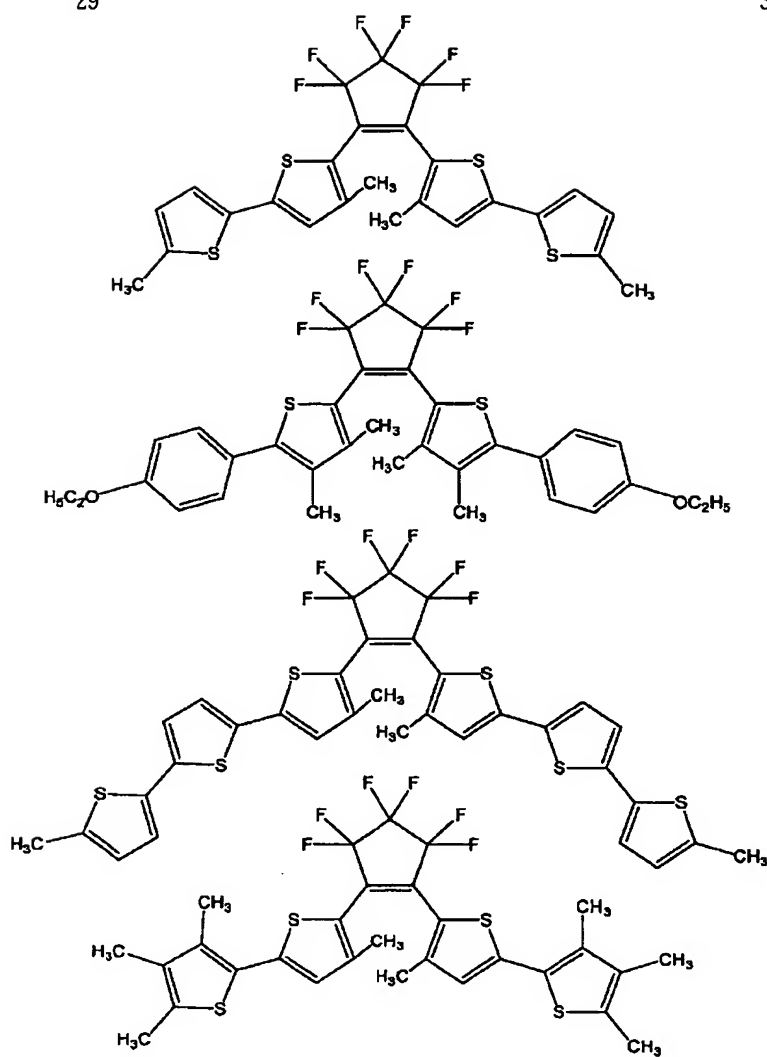
【化34】

(16)

特開2003-64353

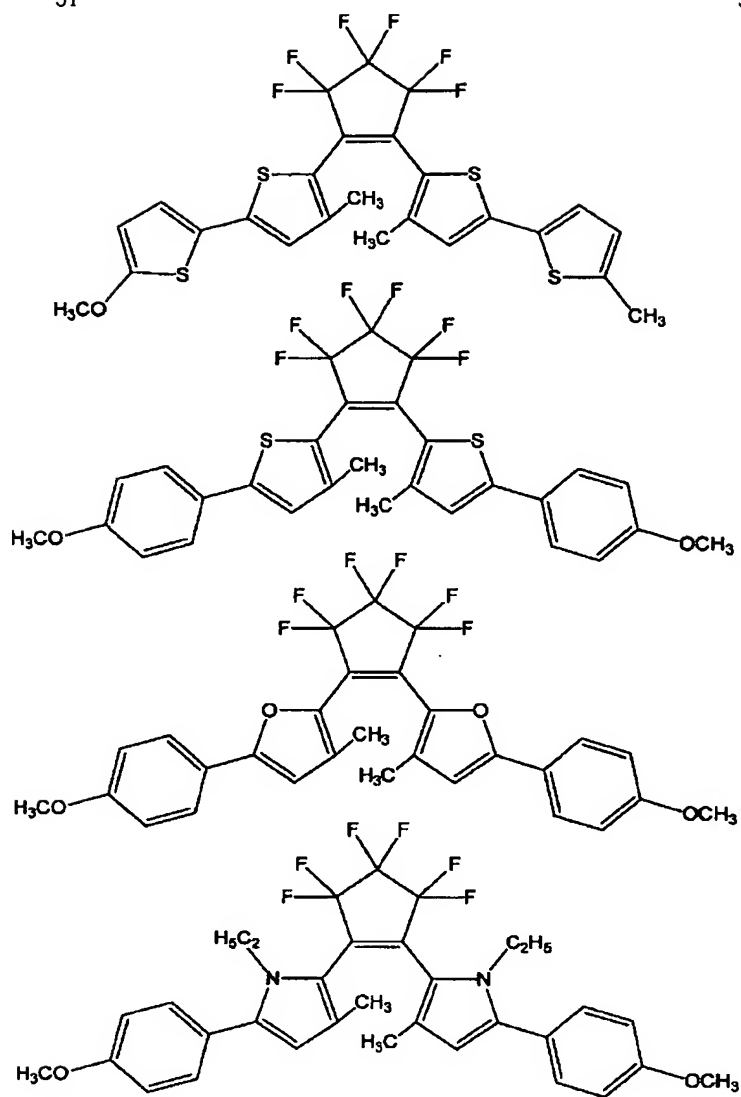
29

30



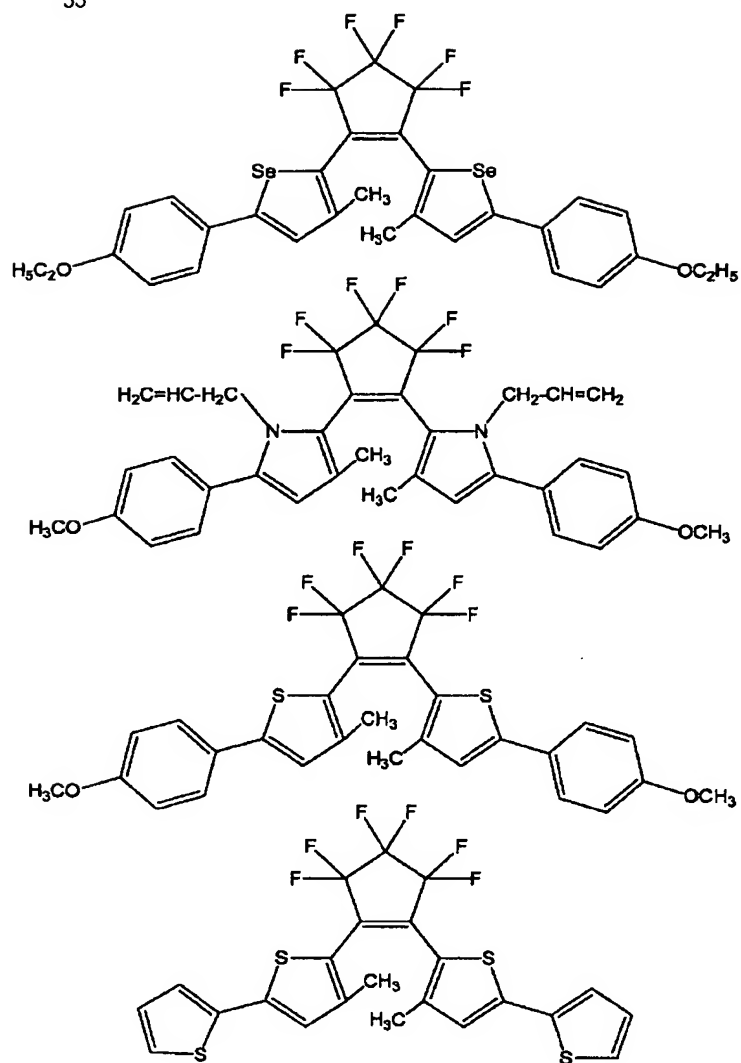
【0062】

【化35】



【0063】

【化36】



【0064】

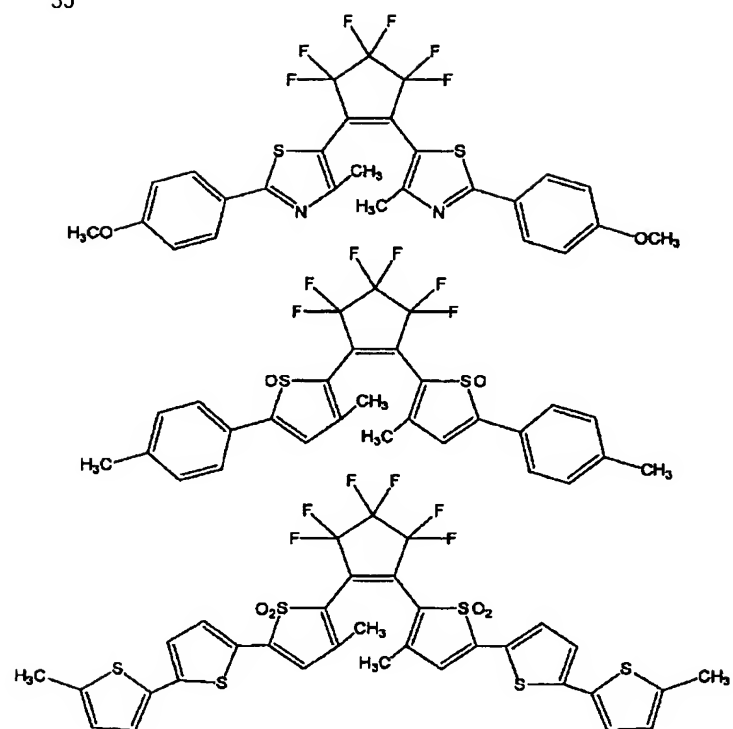
【化37】

(19)

特開 2003-64353

35

36



【0065】

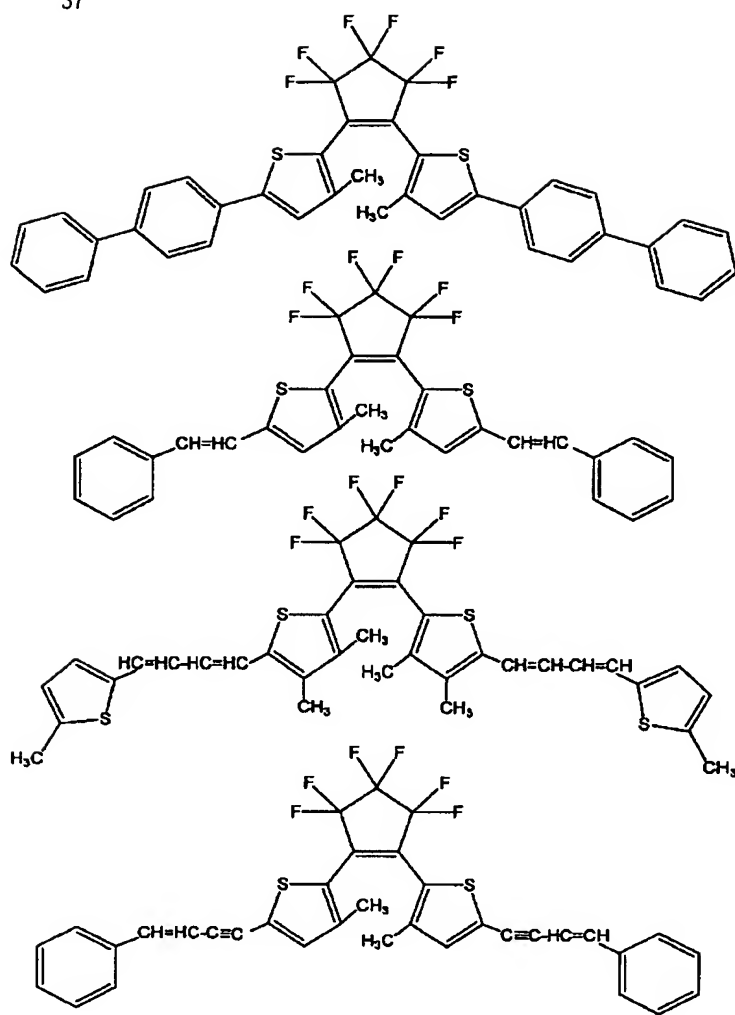
【化38】

(20)

特開2003-64353

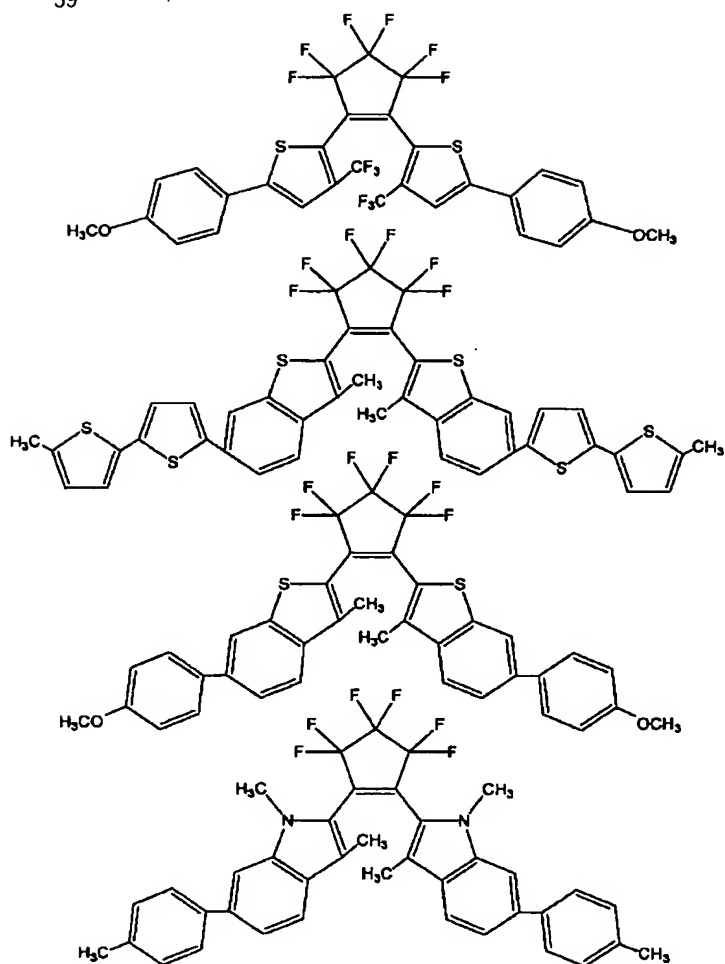
37

38

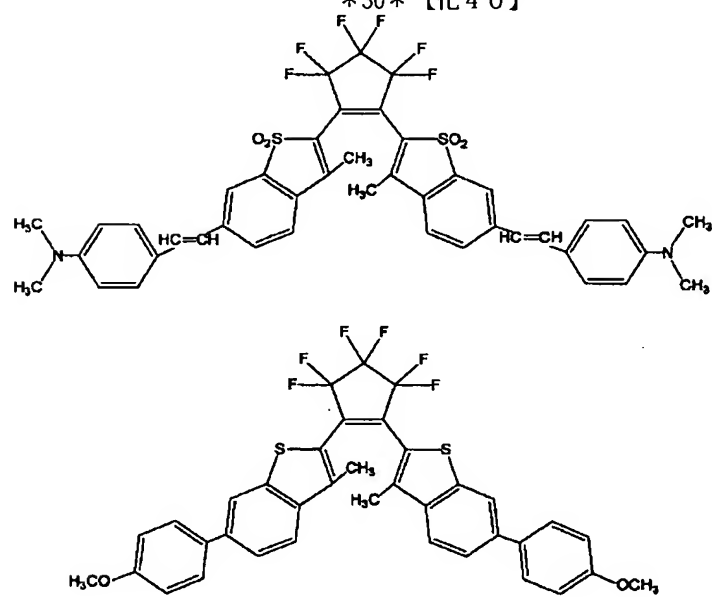


【0066】

【化39】



\* 30 \* 【化 4 0】



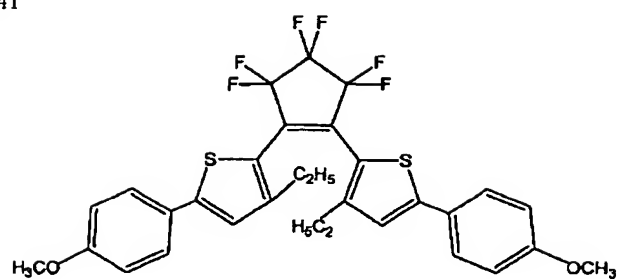
【化 4 1】

(22)

特開 2003-64353

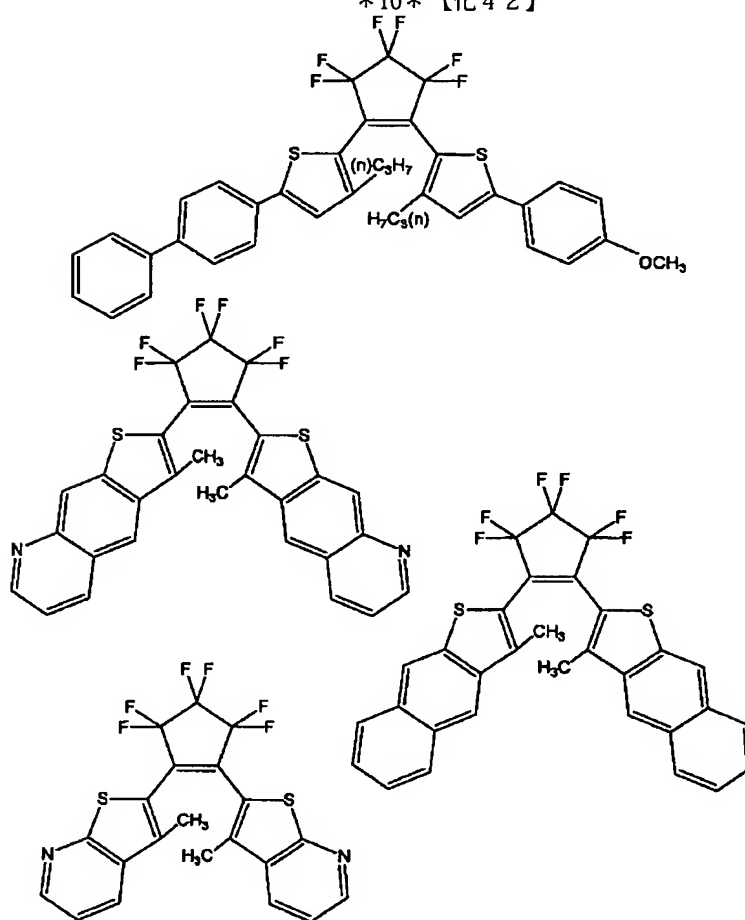
41

42



【0069】

\*10\* 【化42】



【0070】

【化43】

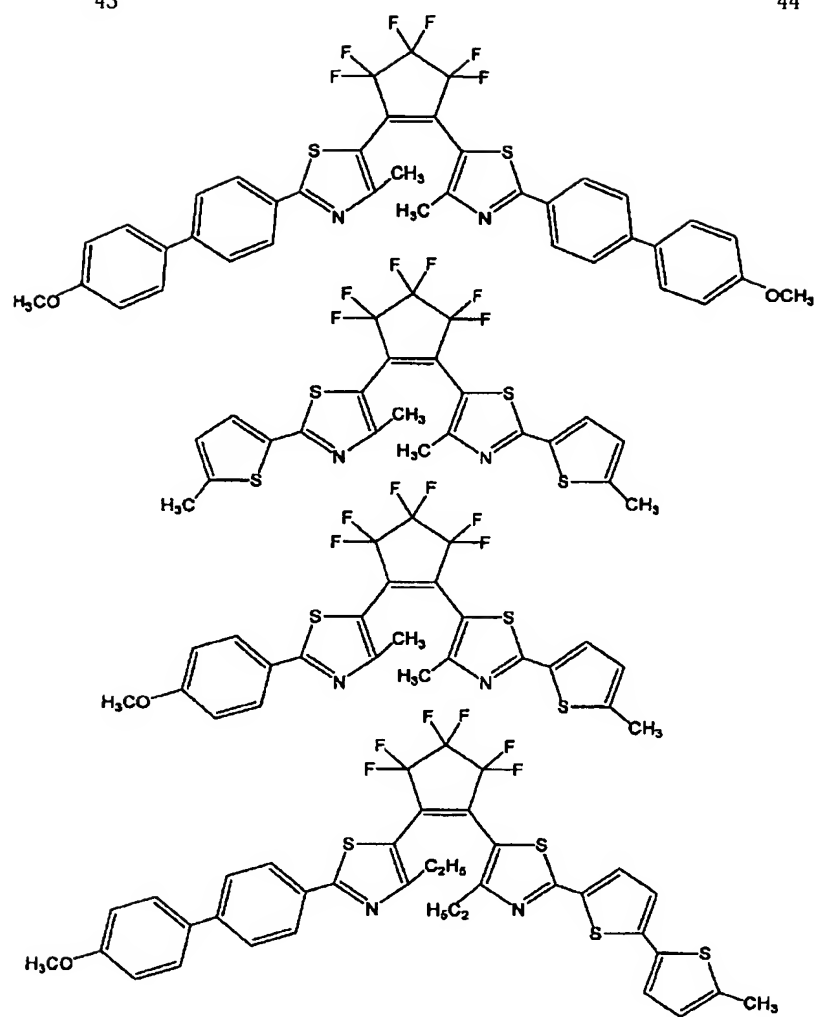


(23)

特開2003-64353

43

44

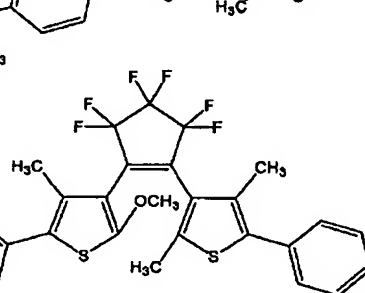
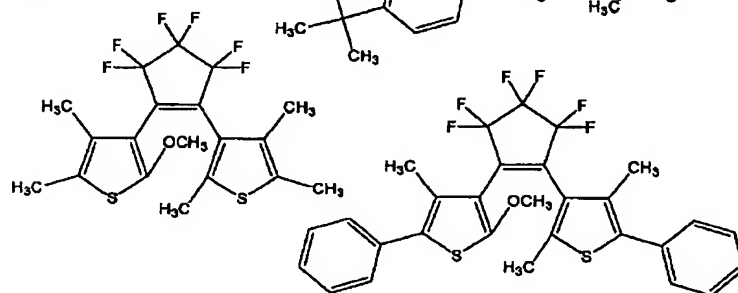
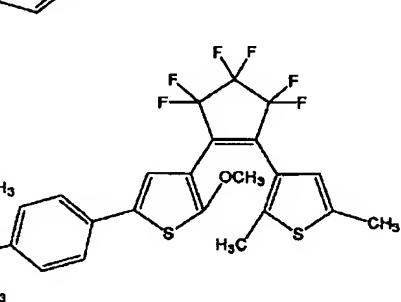
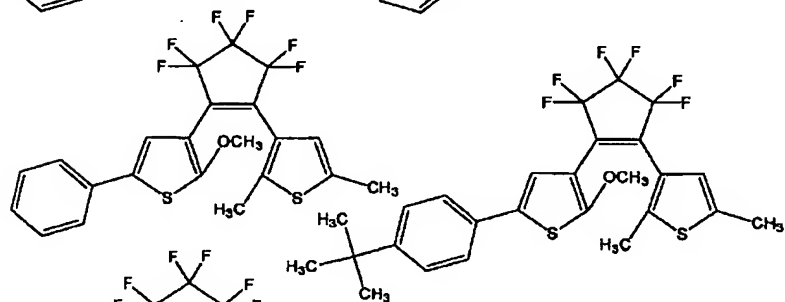
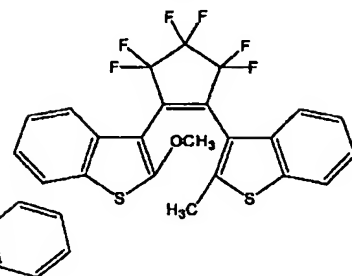
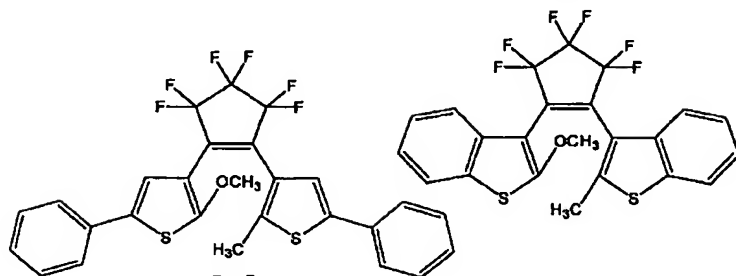
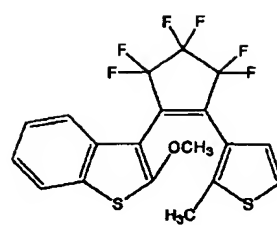
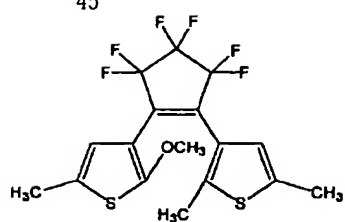


【0071】

【化44】

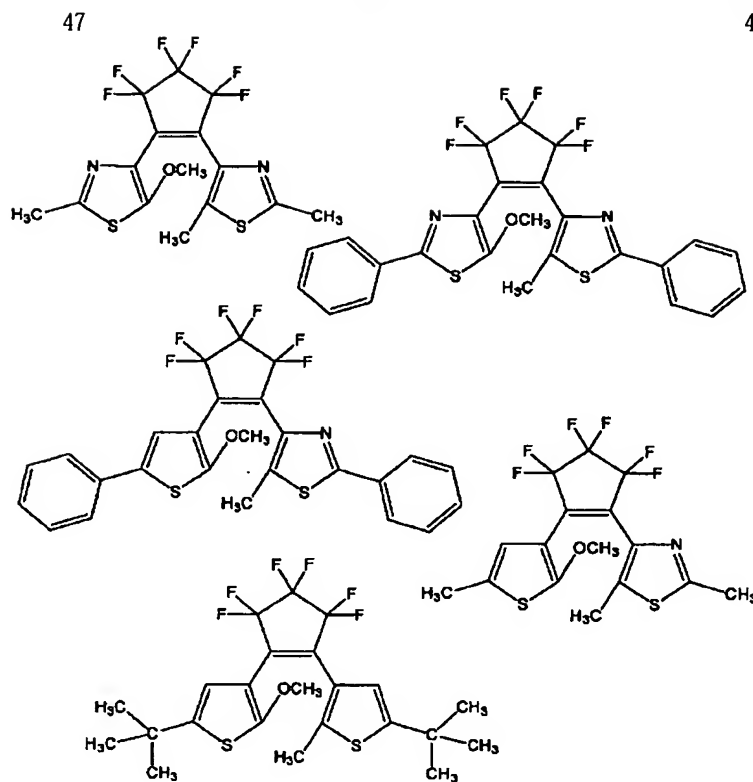
45

46



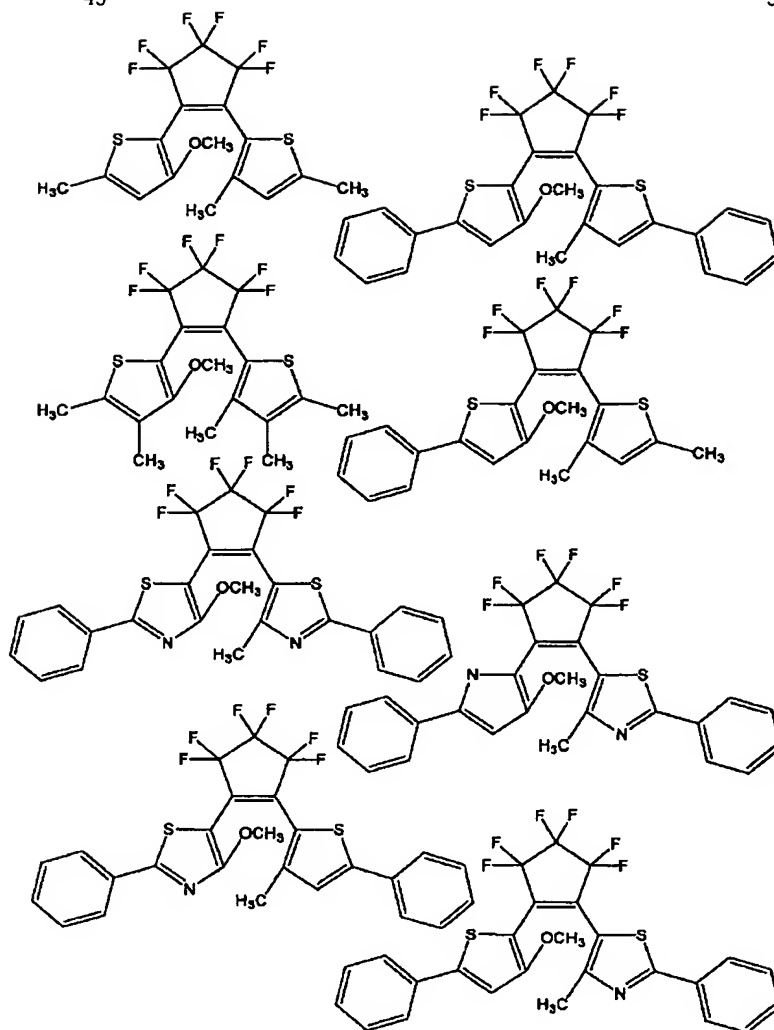
【0072】

【化45】



【0073】

【化46】



【0074】上に挙げた各種のフォトクロミック化合物は、公知の手法を用いて適宜合成することが可能である。例えば、特開平9-241625号公報等の記載から適宜選択した手法により合成することができる。

【0075】なお、本発明のフォトクロミック材料におけるジアリールエテン化合物については、前記一般式

(1) で表わされる化合物から選択した一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いても良い。後者の場合、例えば前記一般式(1-1)で表わされる化合物群、前記一般式(1-2)で表わされる化合物群、それ以外の化合物群の何れか一群から複数種選択しても良く、また、これらの化合物群のうち二群以上から各一種以上を選択して使用してもよい。更に、前記一般式

(1) で表わされる化合物群の中から選ばれた一種又は二種以上の化合物と、その他の任意の一種又は二種以上の化合物とを併用してもかまわない。

【0076】また、本発明で使用するジアリールエテン化合物は、熱不可逆性を示すものであることが好ましい。本発明において「熱不可逆性」とは、30℃の環境

における閉環体の半減期が10日以上であることを意味するものとする。ジアリールエテン化合物が熱不可逆性を示すものでないと、閉環体が室温で容易に異性化反応を起こして開環体に転換してしまい、放射線の照射によって生じた変色状態が安定に保たれない可能性があるため、本発明のフォトクロミック材料をカラー線量計に使用した場合に放射線量を正確に測定することができず、不具合が生じる虞がある。

【0077】また、室内光などの環境光による着色を避けるためには、開環反応の量子収率が $10^{-3}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $10^{-4}$ 以下、特に好ましくは $10^{-5}$ 以下である。

【0078】(1-2) 発光体

本発明で使用する発光体は、放射線を照射した場合にこれを吸収して発光するものであれば、その種類は特に問わない。本発明で使用する発光体が吸収する放射線の種類には特に制限はなく、紫外線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、電子線、中性子線等、様々な種類を挙げることができる。中でも、本発明のフォトクロミック材料が使用さ

れるカラー線量計の主な用途に鑑みて、本発明で使用する発光体は、 $10^{-5} \sim 10 \text{ nm}$ の波長帯域の放射線を吸収して発光を生じるものであることが好ましい。

【0079】従来のフォトクロミック化合物を利用したカラー線量計では、紫外線よりも短波長の放射線、特に $\gamma$ 線、X線、中性子線等の透過力の強い放射線の線量測定が困難であった。しかし、本発明のフォトクロミック材料においては、一般にジアリールエテン化合物より原子量の大きい原子を含有する発光体を併用することにより、放射線を効率的に捕捉することが可能であり、また、励起状態の発光体からのエネルギー移動又は電子移動などによってジアリールエテン化合物の異性化反応が促進され、フォトクロミック材料の放射線に対する感度が向上する（増感作用）。

【0080】本発明で使用する発光体が発する光の種類についても、特に限定されるものではないが、ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の吸収スペクトルと重複する、発光スペクトルを有する必要がある。図3に、発光体の発光スペクトルとジアリールエテン化合物の吸収スペクトルとの重複を模式的に表した。

【0081】中でも、紫外線波長領域に発光ピークを有する、つまり励起エネルギーのレベルがジアリールエテン化合物よりも高いと考えられる蛍光体（紫外線発光蛍光体）であることが好ましい。特に、 $10 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外線波長帯域の光を発するものであることが好ましい。また、本発明で使用する発光体は、無機化合物であることが好ましい。

【0082】また、本発明で使用する発光体は、本発明のフォトクロミック材料の趣旨に鑑みて、放射線に対する感度が高く、発光量が十分に大きいものであることが好ましい。中でも、一般に原子番号の大きい原子（重原子）ほど放射線に対する感受性が強いことから、こうした重原子を含む発光体であって、放射線の照射によって発光するものが、好適に使用できる。具体的には、原子番号が19番以上の元素を含む発光体が好ましく、中でも、原子番号が37番以上の元素を含む発光体がより好ましい。

【0083】本発明で使用する発光体の具体例としては、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}$ 、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 等のハロりん酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMgP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}$

$3 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Cu}^{+}$ 等のりん酸塩蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 等のけい酸塩蛍光体、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{MgWO}_4$ 等のタングステン酸塩蛍光体、 $\text{LiAlO}_2 : \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})(\text{Mg}, \text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 等のアルミン酸塩蛍光体、その他 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Ag}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Au}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{CsI} : \text{Na}$ 、 $\text{CsI} : \text{Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr} : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr} : \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiI} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{TlCl} : \text{Be}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{KI} : \text{Tl}$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CdWO}_4$ 等、実用蛍光体として用いられている様々な発光体を挙げることができる。なお、これらの発光体は、公知の手法を用いて適宜合成することが可能である。これらの発光体は、その多くが上に述べた原子番号が19番以上の元素や原子番号が37番以上の元素を含んでいることから、放射線に対する感度が高く、発光量も十分に大きい。

【0084】これらの中でも特に、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{SrMgP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5 : \text{Pb}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})(\text{Mg}, \text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BaSO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiF}$ 等の紫外線発光蛍光体が好ましい。なお、

上述の各種蛍光体に代表される発光体は、単独で使用してもよく、複数種併用してもよい。

【0085】本発明に使用する蛍光体としては、照射光に対する発光効率が高いものが好ましい。つまり、例えば本発明のフォトクロミック材料を、後述するカラー線量計に使用する場合には、検出したい波長の光による刺激に対する、発光効率が高いものが好ましい。また、蛍光体の密度が高い方が、検出したい光を細くする能力が高いため、好ましい。

【0086】(1-3) ジアリールエテン化合物と発光体との組み合わせ

本発明のフォトクロミック材料は、発光体の発光スペクトルの一部又は全部が、ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の吸収スペクトルと重なるように、上述したジアリールエテン化合物と発光体とを選択して組み合わせる点を特徴としている。この様に構成することで、本発明のフォトクロミック材料をカラー線量計に使用した場合に、放射線の照射によって発光体の電子が励起状態となり、その励起状態からエネルギー又は電子がジアリールエテン化合物の励起状態へ移動することによって、ジアリールエテン化合物の異性化反応が起こって変色するので、照射された放射線を効率的に検出することができ、その線量を高い感度で測定することが可能となる。

【0087】例えば、ジアリールエテン化合物の開環体から閉環体への異性化反応を効率よく生じさせるには、10~400nmの紫外線波長帯域が好ましい。よって、このジアリールエテン化合物との組み合わせで使用する発光体は、主にこの紫外線波長帯域に発光波長帯域を有することが好ましい（すなわち、先に列挙した紫外線発光蛍光体）、ということになる。

【0088】特に、発光体の発光スペクトルと、ジアリールエテン化合物の開環体又は閉環体の極大吸収波長を含む吸収帯とは、できるだけ広い範囲にわたって重複していることが好ましい。

【0089】また、発光体の発光スペクトルは、ジアリールエテン化合物の開環体の吸収スペクトルと重複することが好ましい。その理由としては、開環体は通常、放射線波長領域に吸収を有していること、開環反応より閉環反応の方が量子収率が高い場合が多いこと、閉環体の方が開環体より濃色である化合物が多いので、閉環体の生成で被爆を検出の方が容易であること、等が挙げられる。

【0090】なお、本発明のフォトクロミック材料に用いる発光体は、一種類であっても二種類以上を併用しても良い。特に、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルピークがシャープである場合には、該ピーク波長に近い発光スペクトルを有する発光体を単独で使用することにより、特定波長領域において強い発光を得ることができ、放射線の検出感度を高めることができる。また、ジ

アリールエテン化合物の吸収スペクトルピークがブロードである場合には、異なる波長領域の発光を呈する2つ以上の発光体を併用すれば、幅広い波長領域において発光を得ることができ、放射線を効率的に検出することが可能となる。

【0091】(2) フォトクロミック材料の態様とカラー線量計

本発明のフォトクロミック材料は、上述のジアリールエテン化合物と発光体とが相互に作用する態様であれば特に制限は無いが、中でも、上述のジアリールエテン化合物と発光体とを含有する組成物、又は、上述のジアリールエテン化合物を含有する層と発光体を含有する層とを含む積層体として構成することが好ましい。ここで、前者の組成物とは、上述のジアリールエテン化合物及び発光体が混合された状態で含まれる固体及び液体を広く指すものとする。具体的には、上述のジアリールエテン化合物を溶解又は分散させるとともに発光体を分散させたジアリールエテン化合物の溶液／分散液や、上述のジアリールエテン化合物と発光体とを含有する樹脂組成物、或いは、各々固体のジアリールエテン化合物と発光体とを混合して作成した成形体等が挙げられる。

【0092】上述の各態様として構成された本発明のフォトクロミック材料は、その態様に応じた方法で、カラー線量計として使用することができる。以下、本発明のフォトクロミック材料の態様及びカラー線量計としての利用方法について、各態様毎に詳しく説明する。

【0093】(2-1) 溶液又は分散液

本発明のフォトクロミック材料の一態様であるジアリールエテン化合物の溶液／分散液は、上述のジアリールエテン化合物を溶媒又は分散媒に溶解又は分散させるとともに、上述の発光体を前記の溶媒又は分散媒に分散させることにより、作成することができる。

【0094】溶媒（分散媒）としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解或いは分散させるものであって、且つ、カラー線量計として用いた場合に放射線暴露に因るジアリールエテン化合物の変色状態の検出を妨げないものであれば、特に限定されない。具体的には、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族溶媒、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒、クロロホルム等の塩素系溶媒等、各種の有機溶媒が挙げられる。中でも、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒が好ましい。

【0095】前述の溶媒（分散媒）に対して、上述のジアリールエテン化合物を溶解或いは分散させるとともに、上述の発光体を分散させて、ジアリールエテン化合物の溶液／分散液を作成する。ジアリールエテン化合物の添加量は、溶液又は分散液に対して $10^{-5} \sim 10 \text{ mol/l}$ の範囲が好ましく、発光体の添加量は、溶液又は分散液に対して0.5~100重量%の範囲が好ましい。なお、上述のジアリールエテン化合物及び発光体を

分散させる場合には、これを溶液又は分散液中に均一に分散させるために、公知の分散剤等を含有させてもよい。

【0096】こうして作成されたジアリールエテン化合物の溶液又は分散液を、不純物を含まない石英セル等に封入すれば、カラー線量計となる。作成したセルを放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて溶液又は分散液の色調が変化する。この吸収、透過又は反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率又は反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

【0097】(2-2) 樹脂組成物

本発明のフォトクロミック材料の一態様である樹脂組成物は、例えば、(a) 上述のジアリールエテン化合物及び発光体をベース樹脂とともに溶媒(分散媒)に溶解

(分散)させるか、又は、(b) 上述のジアリールエテン化合物及び発光体をベース樹脂に直接溶解(分散)させることにより、作成することができる。

【0098】ベース樹脂としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解或いは分散させるものであれば、特に限定されない。具体的には、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリナフタレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等が挙げられる。

【0099】前記(a)の手法により作成する場合、溶媒(分散媒)としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解或いは分散させるとともに、上述のベース樹脂を好適に溶解或いは分散させるもので、且つ、成膜加工の際の妨げにならないものであれば、特に限定されない。具体的には、ベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族溶媒、THF等のエーテル系溶媒、クロロホルム等の塩素系溶媒等、各種の有機溶媒が挙げられる。

【0100】この溶媒(分散媒)に上述のジアリールエテン化合物を溶解或いは分散させ、続いて上述の発光体を添加し分散させて、樹脂組成物を作成する。ジアリールエテン化合物の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0.2~200重量部の範囲が好ましく、発光体の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して1~2000重量部の範囲が好ましく、5~2000重量部の範囲がより好ましい。なお、公知の分散剤、酸化防止剤、酸素トラップ剤、可塑剤等を添加してもよい。

【0101】一方、前記(b)の手法による場合は、上述のジアリールエテン化合物及び発光体を、上述のベース樹脂に直接練り混んで、樹脂組成物を作成する。

【0102】こうして作成された樹脂組成物を、射出成形や押し出し成形、ヒートプレス法など公知の方法を用いて、フィルム状や棒状等に成形加工すれば、カラー線量計となる。特に、フィルム状に加工する場合には、キ

ャスト法、スピンコート法、バーコーター法、ダイキャスト法など、種々の公知技術を用いて成膜加工することができる。膜の厚さは、カラー線量計としての趣旨を逸脱するものでなければ特に限定されないが、0.01~10mmの範囲が好ましい。

【0103】成形加工された樹脂組成物を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて色調が変化する。この吸収、透過又は反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率又は反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

【0104】(2-3) 成形体

本発明のフォトクロミック材料の一態様である成形体は、上述のジアリールエテン化合物及び発光体を混合し、この混合物を圧縮して特定形状の固形物に成形することにより、作成することができる。

【0105】具体的には、中央粒径10nm~50μm程度に粒度を調整した発光体粉末、中央粒径10nm~100μm程度に粒度を調整した上述のジアリールエテン化合物、及び、必要に応じて結合剤を十分に混合した後、混合粉末を成型型に充填し1MPa~1GPaの圧力となるように圧縮成形する。発光体の中央粒径が10nmより小さいと、凝集した粉末となってしまうために、ジアリールエテン化合物との混合が十分になされない場合がある。一方、その中央粒径が50μmを越えると、成形体としての形状を保つことが困難となる虞がある。

【0106】ジアリールエテン化合物の中央粒径は、通常10nm~100μm程度であるが、発光体の隙間に入り込める粒径であればなお好ましい。よって好ましくは10nm~50μm程度である。

【0107】添加する結合剤は、無機粉末に用いられる結合剤として一般に知られているものであれば、特に限定されない。具体的には、水ガラス等の水溶性物質、シリカゾルやアルミナゾル等のゾル状物質、水和反応を起こす各種セメント等の無機系結合剤の他、硝化綿、酢酸セルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラル、線状ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デキストリン等のポリサッカライド、アラビアゴム等々の有機系結合剤が挙げられる。

【0108】成形体の形状は、カラー線量計として使用する形状に合わせて、任意の形状のものを使用することができる。例えば、カラー線量計を平板状で使用する場合には、金型に混合粉末を充填した後に一軸成形機や二軸成形機を使用して圧縮して平板状に成形する。また、複雑形状に成形する場合には、複雑形状のゴム型に混合粉末を充填した後、静水圧プレス機を使用して圧縮し、

複雑形状に成形する。圧縮成形圧力は、1 MPa～1 GPaの面圧となるようにするのが好ましい。圧力が1 MPaより小さいと、十分な機械的強度が付与されないため成形体はその形状を維持できない虞がある。一方、圧力が1 GPaより大きいと、成形に必要以上の設備が必要となり、余分なコストが掛かってしまう可能性がある。

【0109】一方、発光体粉末を成形し焼成して得た焼結体に上述のジアリールエテン化合物を含浸又は塗布することにより、強度の高い焼結体からなる成形体を作成することもできる。この場合は、上述の粒度に調整した発光体粉末、及び、必要に応じて上述の結合剤を十分に混合し、圧縮成形した後に、発光体の種類に合った焼成条件で成形体を焼成し、得られた緻密な焼結体の表面に上述のジアリールエテン化合物を塗布するか、もしくは得られた多孔質の焼結体の内部に上述のジアリールエテン化合物を含浸させる。塗布や含浸する際には、上述のジアリールエテン化合物を通切な溶媒に溶解又は分散させてから実施する。また、発光体の種類に合った焼成条件とは、発光体粉末を合成する際に採用される焼成温度、保持時間、雰囲気に近い条件が好ましい。好ましい焼成温度域は500～1900℃、保持時間は10分間～48時間、雰囲気は発光体組成と発光イオンの種類により酸化雰囲気、還元雰囲気、硫化雰囲気などに調整する。

【0110】こうしてフィルム状や棒状、板状等、所望の形状に成形された成形体は、そのままカラー線量計として利用できる。作成した成形体を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて成形体の色調が変化する。この吸収、透過又は反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率又は反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

#### 【0111】(2-4) 積層体

本発明のフォトクロミック材料の一態様である積層体は、上述のジアリールエテン化合物を含有する層と発光体を含有する層とを、少なくとも有することを特徴としている。

【0112】ここで、本発明のフォトクロミック材料の一態様である積層体の層構成の例を、図1及び図2を用いて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、図1及び図2は何れも、積層体の層構成の例を模式的に示す断面図である。

【0113】図1に示す層構成の例では、支持体1上に上述の発光体を含有する発光層2を設け、該発光層2上に更に、上述のジアリールエテン化合物を含有するフォトクロミック層3を設けて、積層体10を作成する。また、こうして作成した積層体10を2つ用意し、各々の支持体1の面を互に向かい合わせて2つの積層体10を密着させ、接着して一つの積層体(図示せず)としてもよい。

【0114】図2に示す層構成の例では、図1に示す例と同様に支持体1、発光層2、フォトクロミック層3という層構成の積層体を作成するとともに、別に用意した支持体1'上に更に発光層2'を設けて別の積層体を作成する。前者のフォトクロミック層3と後者の発光層2'とを互に向かい合わせてこれら2つの積層体を密着させ、接着して新たな積層体11を作成する。

【0115】支持体1及び1'の材質は、発光層2及び2'並びにフォトクロミック層3の形状の安定性を確保できるものであって、本発明のカラー線量計の趣旨を損なわないものであれば、特に限定されない。具体的には、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー、ポリカーボネートなどの樹脂をフィルム状に成形したもの、バライタ紙、レジンコート紙、通常の紙、アルミニウム合金箔等が挙げられる。これらの中でも、樹脂フィルムや紙等の素材を使用する場合には、これらの素材にカーボンブラック等の光吸収物質や二酸化チタン、炭酸カルシウム等の光反射性物質を、直接練り込むなどして予め混入させておいてもよい。

【0116】発光層2及び2'は、適当量の発光体を結合剤と混合し、これに有機溶剤を加えて適当な粘度の発光体塗布液を調製し、この塗布液をナイフコーターやロールコーター等によって支持体1又は1'上に塗布し、乾燥させることにより作成する。また、この発光体塗布液に、必要に応じてフタル酸、ステアリン酸等の分散剤や燐酸トリフェニル、フタル酸ジエチル等の可塑剤を添加してもよい。結合剤は、発光体の結合剤として一般に知られているものであれば、特に限定されない。具体的には、硝化綿、酢酸セルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、線状ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デキストリン等のポリサッカライド、アラビアゴム等が挙げられる。また、有機溶剤は、発光体を分散させるものであれば、特に限定されない。例えばエタノール等のアルコール系溶媒、メチルエチルエーテル等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸ブチルや酢酸エチル等のエステル系溶媒、キシレン等の芳香族系溶媒等が挙げられる。支持体1又は1'上に塗布する発光体の最終的な重量としては、一般に30～200mg/cm<sup>2</sup>が好ましい。塗布重量が30mg/cm<sup>2</sup>を下回ると、放射線に対する感受性が低下するために線量計の感度が低下する傾向があり、逆に200mg/cm<sup>2</sup>を上回ると、放射線に対する感受性が飽和するために線量計の感度の向上が頭打ちとなる虞



がある。

【0117】フォトクロミック層3は、必要に応じてベース樹脂等とともに、ジアリールエテン化合物を有機溶媒に溶解し、キャスト法、スピコート法等の公知の技術を使ってフィルム状に加工することにより作成する。ベース樹脂を使用する場合、このベース樹脂は、ジアリールエテン化合物を溶解又は分散させるものであれば、特に限定されない。具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート類等、(2-2)樹脂組成物の項で挙げたベース樹脂が何れも挙げられる。ジアリールエテン化合物の含有量としては、ベース樹脂100重量部に対して0.1~50重量部が好ましい。有機溶媒は、ジアリールエテン化合物を溶解又は分散し、ベース樹脂を溶解させるものであれば、特に限定されない。具体的には、トルエン、THF等、(2-2)樹脂組成物の項で挙げたものが何れも挙げられる。また、ジアリールエテン化合物をベース樹脂に直接練り込み、押し出し成形法や射出成型法等の従来公知技術を使用して、フィルム状に加工することにより作成してもよい。層の厚さとしては、0.01~10mmの範囲が好ましい。

【0118】なお、支持体1又は1'と発光層2又は2'との間には、必要に応じて光反射層、光吸収層或いは金属箔層等を設けてもよい。この場合には、予め支持体1又は1'上に光反射層、光吸収層或いは金属箔層を設けておき、この上に前記発光体塗布液を塗布、乾燥することによって、発光層2又は2'を形成する。

【0119】また、発光層2又は2'のフォトクロミック層3と接する面に、必要に応じて保護膜を形成してもよい。保護膜は、酢酸セルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、ポリウレタン等の樹脂を溶剤に溶解させて適当な粘度の保護膜塗布液を調製し、これを先に形成した発光層2又は2'上に塗布、乾燥することにより、或いは、予め成形された保護膜、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどの透明フィルムを、先に形成した発光層2又は2'上にラミネートすることにより形成する。

【0120】なお、この場合、発光層2又は2'は、上述した製造方法とは異なる方法によって製造することも可能である。即ち、予め平滑な支持基板上に保護膜を形成しておき、その上に発光層2又は2'を形成したのち、これを保護膜とともに該支持基板から剥離し、支持体1又は1'上に転写する。図2に示す層構成の場合、発光層2及び2'に用いる発光体は、同一であっても異なってもよい。

【0121】また、図2に示す層構成では、放射線曝露に伴うフォトクロミック層3の変色を積層体11の外部

から視認及び計測できるようにするために、支持体1及び1'のうち少なくとも一方に、無色透明な材質を用いることが好ましい。その場合該透明支持体に、後述する紫外線防止の処置を施すことが好ましい。

【0122】以上、図1及び図2を用いて説明した積層体10、11の層構成は、あくまでも好ましい例に過ぎず、その他にも上述した各層(図示した支持体1、1'、発光層2、2'、フォトクロミック層3に加え、光反射層、光吸収層、金属箔層、保護層等)を任意の組み合わせ及び順序で積層し、場合によっては新たな層を付加することによって、原理的には無数の層構成が可能である。

【0123】こうして作成された積層体10、11をそのまま、或いは必要に応じて成形し、カラー線量計として用いることができる。作成された積層体10、11を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて色調が変化する。この吸収、透過又は反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率又は反射率の変化量を機械的に、又は目視で計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

【0124】なお、上述した積層体10、11の各層間を接着するのではなく、各層を分離可能に構成することもできる。具体的には、図2の層構成において、発光層2、2'とフォトクロミック層3との間を接着せずに構成すれば、積層体11は、支持体1及び発光層2からなる部分と、支持体1'及び発光層2'からなる部分と、フォトクロミック層3からなる部分に分離できることになる。これらの部分を全て積層した状態で放射線に曝露した後、フォトクロミック層3からなる部分のみを取り出して変色状態を測定する構成とすれば、積層体11の中央に存在するフォトクロミック層3の変色状態を外部から測定する必要が無いので、支持体1、1'や発光層2、2'を充分厚く構成することができ、ひいては、放射線の検出感度をより高めることが可能となる。

【0125】なお、上述した本発明のフォトクロミック材料の実施態様のうち、放射線により励起された発光体からジアリールエテン化合物への、エネルギー移動又は電子移動が容易である点からは、(2-1)~(2-3)に代表される組成物が好ましく、製造の容易さ、及びカラー線量計としたときの取扱の容易さからは、(2-2)樹脂組成物又は(2-3)成形体が好ましい。最も好ましいのは、(2-2)樹脂組成物である。

【0126】本発明のフォトクロミック材料には、更に紫外線吸収剤を含有させても良い。具体的には、フォトクロミック材料が前記(2-1)~(2-3)に代表される組成物の場合には、該組成物の1成分として含有させてもよいし、該組成物を用いて形成したカラー線量計の表面に、紫外線カット層を設けても良い。またフォトクロミック材料が積層体の場合には、該積層体を構成する何れかの層の中に紫外線吸収剤を含有させても良い。

10

20

30

40

50

し、積層体における検出用の放射線入射側に、紫外線カット層を更に積層させても良い。

【0127】紫外線カット層は、波長10～450nmの光をカットするものが好ましい。なお、本発明において、波長10～450nmの光を「カットする」とは、該波長領域の光透過率を5%以下、好ましくは3%以下とすることを意味する。

【0128】このような層を設けたり、紫外線吸収剤を含有させたりすることにより、検出すべき電離放射線による反応以外に、環境光中などに含まれる紫外線により化合物が反応することが防止され、線量検出の精度が向上する。

【0129】環境光に含まれる、波長380nm～波長450nm程度の光を吸収するためには、該波長領域に吸収をもつ色素、つまり黄色色素を併用することが好ましい。このような色素に特に制限はないが、例えばオリエント化学工業(株)製OILYELLOW 3G、BASF社製Neptune (TM) Gelb 075、BAYEL LTD製 MACROLEX YELLOW 6Gなどが挙げられる。これらの色素は、その使用形態から、有機溶剤や樹脂になじみやすい油性樹脂であることが好ましい。

【0130】環境光による線量検出精度への影響、及び性能劣化を防ぐためには、波長450nmを超える波長領域の光をも多少カットしてもかまわない。しかし、可視光波長領域の光をカットすることにより、該層が着色するため、カラー線量計における表示部分の色変化が判別し難くなる虞がある。より好ましくは、多くのジアリールエテン系フォトクロミック化合物に関し、開環体の最大吸収波長が存在する波長230～420nmの光をカットする層を設けることが好ましい。

【0131】紫外線カット層の形成方法に特に制限はなく、カラー線量計の形態に応じて、適宜形成すればよい。例えばカラー線量計表面に、公知の紫外線吸収剤を含む組成物を塗布・乾燥・硬化させることにより形成してもよく、また予め紫外線吸収剤を含むフィルムを形成し、これを線量計表面に貼り付けても良い。

【0132】紫外線カット層に含有させる紫外線吸収剤、及び、本発明のフォトクロミック材料の一形態である組成物中に含有させる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アリールエステル系などの公知の化合物が挙げられる。

【0133】具体的には、例えば、BASF社製UVINUL D-49、UVINUL D-50；ケミプロ化成(株)製Kemisorb1011、Kemisorb1001；アデカ・アーガス化学(株)製MARK LA-51、MARKLA-31；住友化学(株)製Sumisorb250；竹本油脂(株)社製UVA101；チバスペシャルティ ケミカルズ社製Tinuvin213、Tinuvin327、Tinuvin577、SandozのSandouvor3206などが挙げられる。

【0134】紫外線カット層の形成方法としては、市販の、或いは予め形成しておいた紫外線カットフィルムを

貼付する方法も挙げられる。

【0135】紫外線カットフィルムとしては、ポリイミドフィルムや紫外線吸収剤を塗布又は練り混んだフィルムなどがあげられる。例えば、富士写真フイルム(株)社製UVCard；3M社製Scotch tint (TM) スーパーレイヤーSCLARL150、SCLARL400、SCLARL600、ULTRA600、ムシクリアEco RE80CLIS；三菱化学ポリエステルフィルム(株)社製のハローウインドーTKクリア、BZA-50Kなどの市販の紫外線カットフィルムを使用することができ

る。

【0136】また、紫外線カットフィルムは適宜自製することもできる。バインダー樹脂、上記記載の紫外線吸収剤の他に適宜油性色素(前述の黄色色素)を添加して得られた組成物を用いて、公知の方法でフィルムを作成する。該組成物を適当な溶媒に溶解後、バーコーターやダイコーターなど公知の方法を用いて塗布することで作成できる。又はバインダー樹脂、紫外線吸収剤、適宜油性色素を混合し、熱を加えて樹脂に練り混み、押し出し成形機等公知技術でフィルム状に加工することである。バインダー樹脂としてはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどがあげられる。紫外線吸収剤の含有量としては固形分の1～30重量%が好ましい。

【0137】油性色素は、黄色色素として前述した化合物をはじめ、市販のものから適宜選択すればよい。該色素の添加量としては固形分の0.01～20重量%が好ましい。

【0138】溶媒としてはバインダー樹脂、紫外線吸収剤、油性色素などを溶解するものであれば何でもよい。例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メチルアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル-2-アセテート等のプロピレングリコール系溶媒などがあげられる。

【0139】紫外線カットフィルムの厚みは、0.01μm～500μm程度の範囲が好ましい。

【0140】紫外線吸収剤や前記黄色色素は、それぞれ2種類以上混合して使用してもよい。複数種類を併用することにより、より広い範囲の光線を効率よく吸収するため好ましい。

【0141】本発明のフォトクロミック材料が、前記(2-1)～(2-3)に代表される組成物である場合、前述のように、該組成物中に紫外線吸収剤を含有させてもよい。この紫外線吸収剤としては、紫外線カット層に含まれるものとして前記した化合物と同様の化合物が挙げられる。

【0142】本発明のカラー線量計における、紫外線による劣化防止手段としては、紫外線カット層を設ける方法がより好ましい。

【0143】本発明のカラー線量計は、(2-1)で説明したように、溶液又は分散液をセルに封入したものや、(2-2)で説明した樹脂組成物を所望の形状に成形したもの、(2-3)で説明した成形体を所望の形状に成形したもの、或いは(2-4)積層体などが挙げられる。中でも、輸血用血液などの医療用具への使用という観点からは、これらを用いたタグ状又はシール状のものが好ましい。

【0144】具体的には、これらフォトクロミック材料を含むセルや成形物などを、フィルム状又は板状の基材の一部又は全面に貼付して、該基材をタグ状に形成し、輸血用血液バッグや医療器具に結び付けることにより利用する方法が挙げられる。2枚の基材間にフォトクロミック材料を挟み、これをタグ状に形成しても良い。また、(2-4)積層体の支持層をタグ状に形成し、同様に血液バッグや医療器具に結び付けて使用する方法が挙げられる。結び付ける方法に特に制限は無く、血液バッグや医療用危惧の形状に応じ、適宜選択すれば良い。

【0145】シール状のカラー線量計としては、同様に、基材の一部又は全面にフォトクロミック材料をからなる層を設けて、或いはフォトクロミック材料を含むセルや成形物を貼付して、裏面に接着剤層又は粘着剤層を形成した後、これを血液バッグや医療器具に貼付して使用する方法が挙げられる。

【0146】2枚の基材間にフォトクロミック材料を挟み、これをシール状に形成しても良い。また(2-4)積層体の支持層自体の裏面に、接着剤層又は粘着剤層を設けて、シール状にしてもよい。接着剤層及び粘着剤層は、接着剤や粘着剤を塗布することにより形成してもよく、また市販の両面テープなどを利用してても良い。

【0147】図4(I)～(III)は何れも、本発明のフォトクロミック材料を用いたシール状のカラー線量計の例を示す図である。(I)～(III)の各々において、(a)はカラー線量計の正面図、(b)は断面図である。

【0148】図4(I)に示すカラー線量計は、フォトクロミック材料4を遮光性基材5と紫外線吸収性の透明基材5'との間に挟んで接着して構成される。また、遮\*

\* 光性基材5のフォトクロミック材料4と接する面と反対側の面には、接着剤層又は両面テープ6を設け、この上を剥離紙7で被覆して保護する。カラー線量計の使用時には、剥離紙7を剥離して接着剤層又は両面テープ6を露出し、衣服や物品等の所望の箇所に貼付して使用する。

【0149】図4(II)に示すカラー線量計は、図4

(I)の紫外線吸収性の透明基材5'を使用する代わりに、紫外線吸収性の透明フィルム8をフォトクロミック材料4の上から遮光性基材5に接着することにより、フォトクロミック材料4を被覆して遮光性基材5に固定している。紫外線吸収性の透明フィルム8が接着されていない遮光性基材5の表面部は、日時や名前等の必要事項の記入に使用することができる。

【0150】図4(III)に示すカラー線量計は、図4

(II)の構成において、紫外線吸収性の透明フィルム8の上から、更に遮光性基材5を接着して強化を図ったものである。遮光性基材5のフォトクロミック材料4上に位置する部分には、開口部又は紫外線吸収剤を含有する透明部9が設けられ、被爆時の視認性が高められている。

【0151】図5は、タグ状のカラー線量計の例を示す。本発明のフォトクロミック材料4を設けられたタグ状カラー線量計20、20'は、血液バッグ30の持ち手部分に一部を折り返して取り付けたり(符号20)、紐等を用いて取り付けたり(符号20')することができる様に構成される。

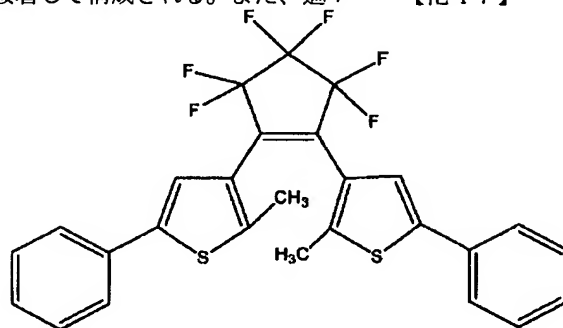
【0152】勿論、本発明のフォトクロミック材料を用いたカラー線量計は、上述の図4及び図5に図示した形態や、これらの図を用いて説明した形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、様々な形態として構成することが可能である。

【0153】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0154】・実施例1

【化47】



... (1)

【0155】上記ジアリールエテン化合物(フォトクロ 50 ミック化合物。開環反応の量子収率は $1.3 \times 10^{-2}$ )

(1) 0.02g及びポリスチレン樹脂0.2gをトルエン0.51gに溶解し、紫外発光蛍光体(発光体)として $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  0.1gを加え攪拌した後、キャスト法により膜厚0.5mmの白色フィルムを作成した。作成したフィルムに対して、 $^{60}\text{Co}$ を線源として $\gamma$ 線を100Gy照射し、照射前後の可視領域の吸収スペクトルを測定した。測定には、「島津自動分光光度計UV-3100PC」(株)島津製作所製)を用い、化合物(1)の最大吸収波長である波長600nmにおける吸光度の変化を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0156】・実施例2

実施例1の紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ に換えた他は、実施例1と同様の条件で実験を行なった。結果を後述する表1に示す。

#### 【0157】・実施例3

紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  4gとポリビニルブチラール0.5gをエタノール5mlに添加して攪拌後、透明なポリエチレンテレフタレート上に反射板としてアルミ箔を設けた支持体上に、バーコーター法を用いて塗布成膜を行ない、厚さ0.1mmの発光層を形成した。更にその上に、ポリスチレン樹脂0.2g、上記化合物(1)(フォトリソミック化合物)0.02gをトルエンに溶解させたものをキャストして、厚さ0.3mmのフォトリソミック層を形成した。作成したフィルムに対して、 $^{60}\text{Co}$ を線源として $\gamma$ 線を100Gy照射し、照射前後のフォトリソミック層の可視領域における吸収スペクトルを測定した。 $\gamma$ 線の照射前後における波長600nmの吸光度変化を後述する表1に示す。

\*

	フォトリソミック化合物	発光体 (発光波長/nm)	照射光 (線量)	フォトリソミック材料 の形態	フォトリソミック化 合物を含む層の厚み (mm)	波長600nm における吸光度 変化量:(a)	比較例1における (a)に対する、 吸光度変化量の相 対値*1
実施例1	化合物(1)	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (350nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.15	6
実施例2	化合物(1)	$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (369nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.036	1.4
実施例3	化合物(1)	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (350nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-4)積層体	0.5	0.07	2.8*
実施例4	化合物(1)	$\text{ZnS}:\text{Ag}$ (450nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.11	4.4
実施例5	化合物(1)	$\text{CaWO}_4$ (425nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.097	3.9
実施例6	化合物(1)	$\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ (385nm)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.11	4.4
比較例1	化合物(1)	なし	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.025	1
比較例2	化合物(1)	$\text{HfO}_2$ (発光発光しない)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.008	0.32
比較例3	化合物(1)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (発光発光しない)	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-2)積層組成物	0.5	0.0019	0.08
比較例4	化合物(1)	なし	$\gamma$ 線( $^{60}\text{Co}$ ) (100Gy)	(2-4)積層体	0.5	0.025	1

\*1: 実施例3のみ、比較例4に対する相対値

【0164】表1において、吸光度変化量の相対値(最右欄)が大きいくほど、放射線( $\gamma$ 線)の検出感度が高いと考えられる。本発明のフォトリソミック材料を含むフィルム(実施例1~6)の吸光度変化量の相対値は、本

50

#### \*【0158】・比較例1

実施例1の紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を除いた他は、実施例1と同様の条件でフィルムを作成し、実施例1と同様な実験を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0159】・比較例2

実施例1の紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を $\text{HfO}_2$ に換えた他は、実施例1と同様の条件でフィルムを作成し、実施例1と同様な実験を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0160】・比較例3

実施例1の紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に換えた他は、実施例1と同様の条件でフィルムを作成し、実施例1と同様な実験を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0161】・比較例4

実施例3の紫外発光蛍光体(発光体) $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を含有する発光層を除いた他は、実施例3と同様の条件でフィルムを作成し、実施例1と同様な実験を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0162】・実施例4~6

以下、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を各々表1に示す蛍光体に変更した以外は、実施例1と同様にキャスト法でフィルムを作成した。これらについて、実施例1と同様に $\gamma$ 線照射前後の波長600nmにおける吸光度変化を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0163】

#### 【表1】

発明のフォトリソミック材料を含まないフィルム(比較例1~4)の吸光度変化量の相対値よりも大きいことから、本発明のフォトリソミック材料を含有するフィルムは放射線の検出感度が高いことが分かる。

【0165】次に、X線照射によるサンプルの吸光度変化を調べた。

・実施例7

実施例1で作成したサンプルに、ソフテックス(株)製軟X線照射装置「SOFT EX M-80W 特型」(50 kV、4 mA)を使用して、45 GyのX線を照射したところ、サンプルが青色に変色した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600 nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。

【0166】・実施例8

蛍光体をCeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>からBaFCl:Eu<sup>2+</sup>に変更した他は、実施例1と同様にサンプルを作成し、実施例7と同様にX線を照射したところ、サンプルが青色に変色した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600 nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。なお、このサンプルは、100 GyのX線を照射した場合にも変色しなかった。

【0167】・比較例5

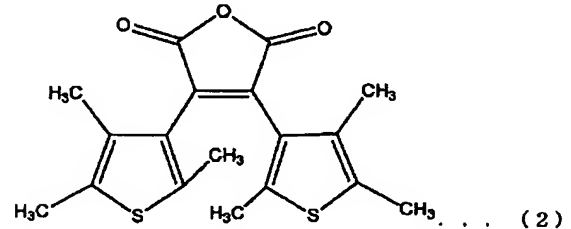
フォトクロミック化合物を下記化合物(2)に変更した他は、実施例7と同様にサンプルを作成し、実施例7と同様にX線を照射したところ、サンプルは変色しなかつ

10

\*た。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600 nmにおける吸光度変化を測定した。

【0168】

【化48】



【0169】結果を表2に示す。なお、上記化合物(2)を用いたサンプルは、100 GyのX線を照射した場合にも、吸光度変化が見られなかった。

【0170】・比較例6

比較例1で作成したサンプルに対し、実施例7と同様にX線を照射した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600 nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。

【0171】

【表2】

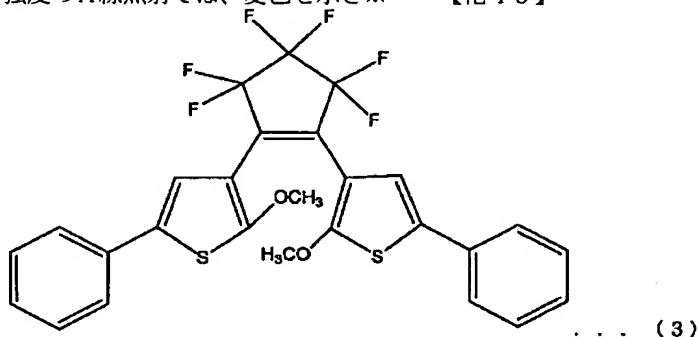
	フォトクロミック化合物	蛍光体	照射光(強度)	フォトクロミック材料の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み(mm)	波長600 nmにおける吸光度変化量:(a)	比較例6における(a)に対する、吸光度変化量の相対値
実施例7	化合物(1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350 nm)	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.17	7
実施例8	化合物(1)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385 nm)	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.8
比較例5	化合物(2)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350 nm)	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0	0
比較例6	化合物(1)	なし	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.023	1

【0172】表2に示すように、一般式(1)に示すジアリールエテン化合物を使用しない場合、通常、輸血用血液に使用する程度の強度のX線照射では、変色を示さ

※なかった。

【0173】・実施例9

【化49】



【0174】上記ジアリールエテン化合物(3)(フォトクロミック化合物。開環反応の量子収率は1.7×10<sup>-5</sup>)0.02 g及びポリスチレン樹脂0.2 gをトルエン0.51 gに溶解し、紫外発光蛍光体(蛍光体)としてBaFCl:Eu<sup>2+</sup>0.1 gを加え攪拌した後、キ

ヤスト法により膜厚0.3 mmの白色フィルムを作成した。

【0175】作成したフィルムに対して、実施例7と同様のX線装置を用いて、X線を15 Gy照射し、照射前後の可視光波長領域の反射スペクトルを測定した。測定

には積分級付属装置「ISR-3100」（株）島津製作所製）を用い、化合物（3）の最大吸収波長である645nmにおける反射率を測定した。結果を表3に示す。

【0176】・比較例7

蛍光体であるBaFCl:Eu<sup>2+</sup>を使用しない以外は、\*

	フォトクロミック化合物	蛍光体	照射光 (強度)	フォトクロミック材料 の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長645nm における反射率 変化量:(b)	比較例7における (b)に対する、 反射率変化量の相 対値
実施例9	化合物(3)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 積層組成物	0.3	0.51	7
比較例7	化合物(3)	なし	X線 (45Gy)	(2-2) 積層組成物	0.3	0.07	4.8

【0178】

【発明の効果】本発明のフォトクロミック材料及びこれを用いたカラー線量計によれば、特定波長の光照射によって変色異性体に転換するジアリールエテン化合物と併せて、放射線を吸収して前述の波長帯と重なる波長帯の光を発する蛍光体を用いることにより、照射された放射線を効率的に検出することができ、その線量を高い感度で測定することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカラー線量計としての積層体の層構成の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明のカラー線量計としての積層体の層構成の他の例を模式的に示す断面図である。

【図3】蛍光体の発光スペクトルと、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルとの重複を説明する図である。実線はジアリールエテン化合物の吸収スペクトル、点線は蛍光体の発光スペクトルを示す。

【図4】(I)～(III)は何れも本発明のシール状カ ※

\* 実施例9と同様に白色フィルムを作成し、波長645nmにおける反射率の変化を測定した。結果を下の表3に示す。

【0177】

【表3】

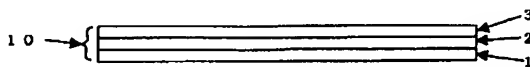
※ ラー線量計の一例を示す図である。各々において(a)は正面図、(b)は断面図である。

【図5】本発明のタグ状カラー線量計の一例を示す図である。

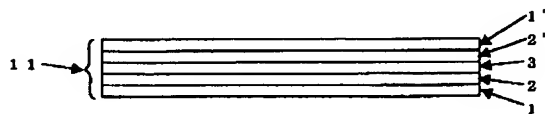
【符号の説明】

- 1, 1' 支持層
- 2, 2' 発光層
- 3 フォトクロミック層
- 4 フォトクロミック材料
- 5 遮光性基材
- 5' 紫外線吸収性の透明基材
- 6 接着剤層又は両面テープ
- 7 剥離紙
- 8 紫外線吸収性の透明フィルム
- 9 開口部又は紫外線吸収剤を含有する透明部
- 10, 11 積層体(カラー線量計)
- 20, 20' タグ状カラー線量計
- 30 血液バッグ

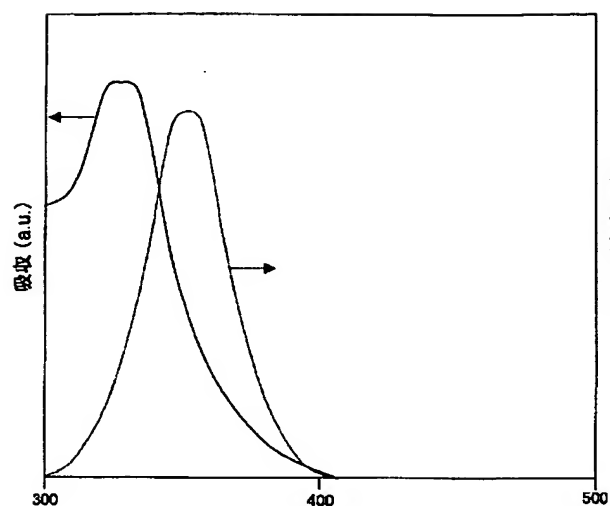
【図1】



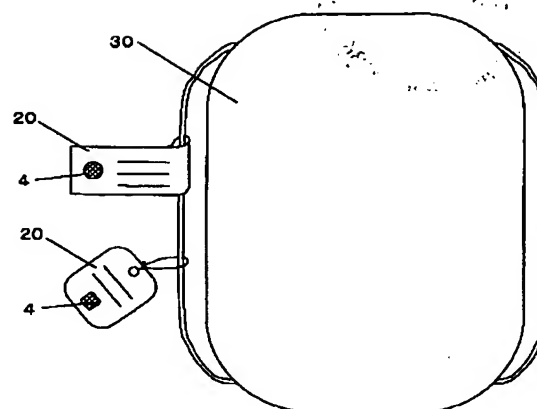
【図2】



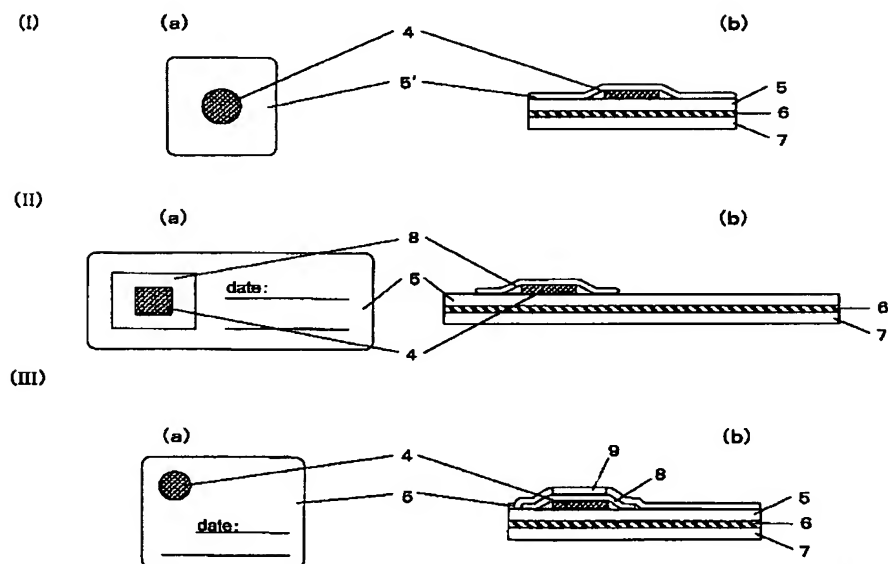
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 振一郎  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

(72)発明者 入江 正浩  
福岡県福岡市早良区室見四丁目24番25-  
706号

(72)発明者 入江 せつ子  
大阪府堺市御池台35-22-6